

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Analítica



TESIS DOCTORAL

**Estudio analítico de los heteropoliácidos de niobio y
molibdeno y de los complejos de estos metales con la 5-7
dibromo 8 hidroxiquinoleína**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Milagros Bonilla Simón

DIRECTOR:

Alfredo Sanz Medel

Madrid, 2015

TP
1984
210

María Milagros Bonilla Simón



x-53-043942-5

ESTUDIO ANALITICO DE LOS HETEROPOLIACIDOS DE NIOBIO Y MOLIBDENO
Y DE LOS COMPLEJOS DE ESTOS METALES CON LA 5-7 DIBROMO
8 HIDROXIQUINOLEINA

Departamento de Química Analítica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1984



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 210/84

© María Milagros Bonilla Simón
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1984
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-20412-1984

MA. MILAGROS BONILLA SIMON

ESTUDIO ANALITICO DE LOS HETEROPOLIACIDOS
DE NIOBIO Y MOLIBDENO Y DE LOS COMPLEJOS
DE ESTOS METALES CON LA 5-7 DIBROMO 8 HI
DROXIQUINOLEINA.

Director: Dr. ALFREDO SANZ MEDEL
Profesor Agregado de Química Analítica.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Químicas.
Departamento de Química Analítica.

La presente Tesis Doctoral ha sido realizada entre los años 1977 - 1982 en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, que dirige el Prof. Dr. D. Rafael Gallego Andreu, Catedrático titular de Química Analítica de esta Facultad, a quién deseo expresar mi más sincero agradecimiento por la supervisión de esta Memoria aceptando actuar como ponente de la misma.

Mi agradecimiento de manera especial al Prof. Dr. D. Alfredo Sanz Medel, Profesor Agregado titular de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, quién a través de su dirección exclusiva y sus constantes consejos ha contribuido fundamentalmente a mi formación científica y al desarrollo de un espíritu crítico a lo largo de todos estos años.

Asimismo agradezco al Prof. Dr. D. Siro Arribas Jimeno, Catedrático titular de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Oviedo, la cooperación prestada en la realización del último capítulo de la presente memoria poniendo a mi disposición todos los medios necesarios para ello.

Finalmente mi gratitud a aquellos compañeros que de algún modo — contribuyeron a la realización de este trabajo.

A David.

INDICE

	<u>Página</u>
A. INTRODUCCION GENERAL	1
A.1. OBJETO DEL TRABAJO	3
A.2. PROPIEDADES QUIMICAS Y ANALITICAS DEL Nb	8
2.1. Generalidades	8
2.2. Comportamiento en disolución acuosa	10
2.1. Comportamiento en soluciones alcalinas	11
2.2. Comportamiento en soluciones ácidas	14
2.3. Comportamiento en ácido sulfúrico concentrado	18
2.4. Estabilización de las disoluciones de Nb	19
A.3. METODOS EXTRACTIVO ESPECTROFOTOMETRICOS MAS RELEVANTES PARA LA DETERMINACION DEL NIOBIO	22
3.1. Reactivos Inorgánicos	22
3.2. Reactivos Orgánicos, (Métodos basados en la formación de compuestos quelatos)	23
2.1. Quelatos con oxígeno como único átomo dador	31

II

	<u>Página</u>
2.2. Quelatos con oxígeno y azufre como átomos dadores	31
2.3. Quelatos con azufre como único átomo dador	32
2.4. Quelatos con oxígeno y nitrógeno como átomos dadores	33
A.4. DETERMINACION DE Nb POR ESPECTROSCOPIA ATOMICA	37
A.5. PROPIEDADES QUIMICAS Y ANALITICAS DEL MOLIBDENO	42
5.1. Generalidades	42
5.2. Comportamiento en disolución acuosa	43
5.3. Especies Isopolinucleares	46
5.4. Compuestos Heteropolinucleares	48
A.6. METODOS EXTRACTIVOS-ESPECTROFOTOMETRICOS MAS RELEVANTES PARA LA DETERMINACION DE MOLIBDENO	51
6.1. Método del Sulfocianuro	51
6.2. Métodos basados en la formación de compuestos quelatos .	52
2.1. Quelatos con oxígeno como único átomo dador	53
2.2. Quelatos con oxígeno y azufre como átomos dadores .	54
2.3. Quelatos con azufre como único átomo dador	55
2.4. Quelatos con oxígeno y nitrógeno como átomos dado- res	57

III

Página

B. PARTE EXPERIMENTAL	59
B.I. MEDIOS, METODOLOGIA GENERAL Y TECNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS	61
I.1. APARATOS Y MATERIAL UTILIZADOS	63
I.2. REACTIVOS	63
I.3. ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LAS TECNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS	65
3.1. Métodos Optico-Espectroscópicos	65
1.1. Espectrofotometría Visible-Ultravioleta	65
1.1.1. Determinación espectrofotométrica de la Es-tequiometría de los complejos	67
1.2. Espectrometría de Absorción Atómica de llama .	68
1.2.1. Fundamento teórico del Análisis Cuantita-tivo	70
1.3. Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo: ICP	72
3.2. Extracción líquido - líquido de quelatos metáli-cos	72
2.1. Fundamento de la extracción líquido - líquido	73
2.2. La extracción en Química Analítica	77

IV

Página

B.II. DETERMINACION EXTRACTIVO-ESPECTROFOTOMETRICA DE Nb(V)

CON 5 - 7 DIBROMO - 8 - HIDROXIQUINOLEINA	89
II.1. ESTUDIOS PRELIMINARES	91
II.2. ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES	
OPTIMAS	92
2.1. Características espectrales	92
2.2. Estudio de la acidez del medio	96
2.3. Elección del disolvente orgánico	98
2.4. Estudio del Orden de adición de reactivo y del volumen total de fase acuosa	99
2.5. Influencia del tiempo de agitación y estabili- dad del color	100
2.6. Efecto del exceso de reactivo	102
2.7. Desechado de la fase orgánica	103
II.3. CARACTERISTICAS ANALITICAS DE LA REACCION COLOREADA.	103
3.1. Curva de Calibrado: Cumplimiento de la Ley de Beer: Sensibilidad y Precisión.....	103
3.2. Estudio de interferencias	105

B .III. DETERMINACIÓN EXTRACTIVO-ESPECTROFOTOMETRICA DE Mo(VI)

CON 5 - 7 DIBROMO - 8 - HIDROXIQUINOLEINA	115
---	-----

	<u>Página</u>
III.1. INTRODUCCION	117
III.2. ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES	
OPTIMAS	117
2.1. Características Espectrales	117
2.2. Elección del reactivo más adecuado para la extracción del Dibromoxinato de Mo(VI)	118
2.3. Estudio de la acidez del medio de extracción.	120
2.4. Curva de extracción con el pH	123
2.5. Efecto del exceso de reactivo	126
2.6. Influencia del tiempo de agitación y estabili dad del color	127
III.3. ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO	129
3.1. Método de Jobb ó de las Variaciones continuas.	130
3.2. Método de las Relaciones Molares	133
3.3. Método de las Rectas de Asmus	137
III.4. CARACTERISTICAS ANALITICAS DE LA REACCION COLOREADA.	140
4.1. Cumplimiento de la ley de Beer: Sensibilidad y Precisión.....	140
4.2. Estudio de las Interferencias	145

VI

	<u>Página</u>
LA DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA, INDIRECTA Y	
AMPLIFICADA DE Nb	155
IV.A. ESTUDIO DEL HETOROPOLIACIDO TERNARIO Nb-P-Mo	157
IV.A.1. DETERMINACION INDIRECTA DE NIOBIO POR ABSOR-	
CIOMETRIA MOLECULAR VISIBLE-ULTRAVIOLETA ...	159
1.1. Metodología General	159
1.2. Estudio de algunos factores importantes	
en la determinación final del molibdeno	160
1.3. Extracción del Acido Fosfomolibdico con	
una mezcla n-Butanol-Cloroformo en pro-	
porcion 1:4	162
1.4. Determinación del Nb(V) por via indi-	
recta	165
IV.A.2. DETERMINACIÓN INDIRECTA Y AMPLIFICADA DEL	
NIOBIO POR ABSORCION ATOMICA	169
2.1. Metodología General	169
2.2. Estudio de las etapas determinantes de	
la pureza del heteropoliácido aislado	170
2.3. Precisión del método con Reextracción	175
2.4. Cumplimiento de la ley de Beer para	
Nb	177

VII

	<u>Página</u>
IV.A.3. CONCLUSIONES FINALES	180
IV.B. ESTUDIO DEL HETEROPOLIACIDO BINARIO Nb-Mo	183
IV.B.1. Complejo binario Nb-Mo reducido	184
1.1. Estudios preliminares	184
1.2. Selección de las condiciones óptimas de formación y reducción de la especie binaria Nb-Mo	188
1.3. Cumplimiento de la ley de Beer	196
1.4. Extracción de la especie binaria Nb-Mo reducida	199
1.5. Extracción de la especie binaria Nb-Mo sin reducir	201
B.V. APLICACIÓN ANALITICA A MUESTRAS REALES	215
V.A. DETERMINACIÓN DE Nb EN ACEROS Y ALEACIONES CON 5-7 DI BROMOXINA	217
A.1. ELIMINACION DE INTERFERENCIAS	217
1.1. Eliminación de la interferencia producida por el Fe(III)	217
1.2. Eliminación de la interferencia debida al Cu(II)	220

VIII

	<u>Página</u>
1.3. Eliminación del efecto interferente producido por el Mo(VI)	220
A.2. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Nb EN ACEROS Y ALEACIONES	
2.1. Generalidades	223
2.2. Ataque de los Aceros y Aleaciones: Metodología	228
2.3. Análisis de las Muestras	230
2.4. Discusión de resultados	231
V.B. DETERMINACION DE Mo EN ACEROS CON 5-7 DIBROMOXINA	
B.1. ELIMINACION DE INTERFERENCIAS	237
1.1. Eliminación de la interferencia debida al V(V) .	237
1.2. Eliminación de la interferencia producida por el Al(III)	238
1.3. Eliminación de la interferencia debida al Nb(V)	238
1.4. Eliminación de la interferencia debida al Fe(III)	238
1.5. Eliminación de la interferencia debida al W(VI) .	239
B.2. APLICACION ANALITICA A LA DETERMINACION DE Mo(VI) EN MUESTRAS REALES.	
2.1. Generalidades	239
2.2. Análisis de las muestras	240

	<u>Página</u>
2.3. Discusión de Resultados	241
 B.VI. ESPECTROMETRIA DE EMISIÓN ATOMICA POR PLASMA GENERADO POR INDUCCION, ICP, EN EL ANALISIS DE NIOBIO	245
I. ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA TECNICA EMPLEADA	247
I.1. INTRODUCCION: Desarrollo histórico	249
I.2. FUNDAMENTOS GENERALES DE LA EXCITACION EN UN PLASMA ICP.	253
2.1. Estudio crítico de las características analí- ticas de la OES - ICP	261
2.2. Instrumentación básica	278
I.3. COMPARACION DE LAS CARACTERISTICAS ANALITICAS DE LA TECNICA OES-ICP FRENTE A OTRAS TECNICAS ATOMICAS....	280
II. DETERMINACION DIRECTA E INDIRECTA DE NIOBIO MEDIANTE OES-ICP	285
II.A. INSTRUMENTACIÓN UTILIZADA	287
A.1. Descripción del equipo utilizado	287
A.2. Influencia de la calidad del Argon	288
II.B. DETERMINACION DIRECTA EN SOLUCION ACUOSA DE Nb POR OES-ICP	290
B.1. Selección de parámetros experimentales	290

	<u>Página</u>
B.2. Cálculo del límite de detección	296
B.3. Selectividad: Estudio de Interferencias	301
B.4. Rango de linealidad	314
B.5. Estudio de la Precisión	317
II.C. DETERMINACION INDIRECTA DE Nb BASADA EN EL EMPLEO	
DEL HETEROPOLIACIDO Nb-P-Mo	320
C.1. Determinación de Mo en fase amoniacal.....	321
1.1. Selección de parámetros experimentales....	321
1.2. Sensibilidad, Cálculo del límite de de-	
tección	325
C.2. Determinación de Mo en Butanol	327
2.1. Selección de parámetros experimentales ..	327
2.2. Sensibilidad: Cálculo del límite de de-	
tección	330
2.3. Rango de linealidad para Mo en butanol ...	332
C.3. Determinación indirecta de Nb vía formación del	
heteropoliácido ternario.	333
3.1. Estudio sobre la concentración óptima de	
ácido clorhídrico	335
3.2. Estudio del nº de lavados de la fase orgá-	
nica	337

	<u>Página</u>
3.3. Línea de calibrado para la determinación indirecta de Nb	339
3.4. Determinación de Mo en butanol, utilizando patrones de distinta naturaleza.	343
3.5. Relación Estequiométrica	349
3.6. Rango de linealidad para Nb(V) a través del proceso indirecto de determinación: línea de calibrado	350
3.7. Sensibilidad: Cálculo del límite de detección real para Nb(V)	353
3.8. Estudio de Interferencias	355
3.9. Precisión de las determinaciones	357
C.4. Conclusiones	359
C.CONCLUSIONES	361
D.BIBLIOGRAFIA	371

A - INTRODUCCION GENERAL

A.1.- OBJETO DEL TRABAJO

Identificados y aislados el Niobio en 1844 por Rosse y el Molibdeno en 1782 por Hjelm, quien lo separó de la molibdenita, no fué hasta 1940 cuando se vió la utilidad del Niobio como aditivo en los aceros inoxidable y fué en la década de los años 50, cuando se empezó a utilizar el molibdeno en la metalurgia del hierro.

La importancia industrial de estos elementos, se ha incrementado extraordinariamente con las nuevas tecnologías, por lo que hoy día se producen y utilizan en gran cantidad.

Debido a la rápida expansión experimentada en los campos de la electrónica, técnica aeroespacial y de la catálisis, han surgido nuevos y diferentes usos para estos metales.

El Niobio ha adquirido un papel muy destacado en la industria metalúrgica por las propiedades que comunica a los aceros como elemento aleante. - Pequeñas cantidades del metal mejoran la elasticidad, la resistencia y evitan la corrosión intergranular. Igualmente el Molibdeno confiere, aun en pequeña - concentración, buenas propiedades a los aceros, provocando un aumento notable en la dureza y resistencia a la tracción de las aleaciones que forma.

La facilidad de ambos elementos para combinarse con el carbono formando carburos estables, mejoran la calidad de los aceros y aleaciones refractarias incrementando su resistencia a elevadas temperaturas.

Estas propiedades, junto con sus elevados puntos de fusión, así como la elevada relación Potencia/densidad, los hacen idoneas para formar parte de aleaciones y aceros especiales (aceros rápidos) altamente resistentes al calor y a la oxidación en condiciones muy extremas de temperatura, si bien con -

respecto a esta última propiedad, el molibdeno se queda atrás, ya que dicho metal se oxida al aire a elevadas temperaturas. Estas aleaciones se utilizan mucho en la fabricación de vehículos espaciales, misiles y turbinas a vapor.

Dentro de la tecnología nuclear, tanto el niobio como el molibdeno, debido a sus pequeñas secciones eficaces de captura neutrónica y a sus compatibilidades con los productos de fisión, se emplean como elementos aleados al uranio en los reactores nucleares.

Otro campo en el que la aplicación del niobio es amplia, aunque reciente, es el de la electrónica. Su afinidad por los gases electrónicos hace que se use como captador ("getter") en tubos y valvulas de vacío, formando parte de cátodos y rejillas. Igualmente por su favorable comportamiento anódico, se emplea, con ventaja frente al tántalo, en la confección de conductores electrolíticos.

Asimismo, el niobio se emplea también en aleaciones magnéticas superconductoras.

Por su parte el molibdeno, se utiliza en la fabricación de electrodos en hornos de resistencia (sobre todo en la industria del vidrio), de ánodos, de rejillas y en sustitución del Wolframio (menos blando y dúctil) en filamentos de lámparas de incandescencia y en válvulas de radio.

Paralelamente a la expansión experimentada en los campos de aplicación de estos elementos, la química analítica de los mismos se ha desarrollado enormemente en los últimos años, proponiéndose numerosos métodos de análisis para la determinación cuantitativa de ambos en minerales y productos manufacturados. Sin embargo, cuando se trata de resolver el problema moderno del análisis de trazas de estos elementos, es necesario disponer de métodos suficiente-

mente sensibles para permitir el análisis de Nb y Mo al nivel de microgramos. Además, dichos métodos deberían poseer un alto grado de selectividad para reducir al mínimo la necesidad de separaciones y tratamientos previos que aumentan el riesgo de error en el análisis.

Hoy día el problema del análisis del Nb(V), especialmente a nivel de trazas, sigue preocupando a la comunidad científica internacional (1), por lo que es preciso investigar nuevos métodos analíticos más sensibles y selectivos.

Los métodos espectroscópicos, tanto moleculares como atómicos, son muy adecuados para el análisis de trazas metálicas, ya que presentan una elevada precisión, sensibilidad y versatilidad, a la que hay que sumar su relativamente alta selectividad.

De entre los métodos de análisis de absorción molecular existentes para Nb y Mo, debemos destacar los extractivo - espectrofotométricos basados en la formación de compuestos quelatos extraíbles en disolventes orgánicos.

Por una parte en nuestro Departamento, se han estudiado la 8-hidroxi quinolenia y sus derivados como reactivos de Nb, con muy buenos resultados (2, 3).

Por otra, al ofrecer tales compuestos orgánicos excelentes perspectivas para la determinación extractivo - espectrofotométrica simultánea del Molibdeno, el estudio del comportamiento de los derivados dihalogenados de la oxina como reactivos analíticos espectrofotométricos de los citados metales, reviste un especial interés en esta Tesis.

En esta búsqueda de nuevos métodos cada vez más sensibles para Nb, -

se consideró de importancia investigar los "Métodos Amplificados" basados en que el Nb (V) puede formar heteropoliácidos con Mo y P donde la relación — Nb : Mo puede ser muy elevada.

La química de tales compuestos, es complicada y no muy conocida, — estando sus propiedades y aplicaciones químico-analíticas apenas iniciadas.

De hecho, la determinación del Mo existente en los heteropoliácidos extraídos en una fase orgánica proporciona un análisis amplificado de Nb, y hasta la fecha, solo se ha utilizado con fines analíticos el complejo ternario Nb.P.Mo, cuya estequiometría parece ya establecida (4), como 1:1:11.

Sin embargo, la posibilidad de formar heteropoliácidos binarios — Nb-Mo con suficiente reproducibilidad, ofrece en principio una vía de amplificación mucho más simple y directa que la anterior. Si es realizable la formación y aislamiento de tales compuestos binarios, se hace evidente la posibilidad de la determinación amplificada de Nb via determinación del Mo por un método espectroscópico adecuado, ya sea de absorciometría molecular, p.e., con un derivado de la 8-hidroxiquinoleína que reacciona con Mo, ó bien basado en la Espectrometría Atómica.

Es sin duda en este último campo de la Espectrometría Atómica, (es bien sabido que tanto el Nb como el Mo son elementos formadores de óxidos refractarios, lo que determina la baja eficiencia de atomización en la llama y con ello la baja sensibilidad observada en las técnicas de Absorción Atómica o en Fotometría de llama para estos elementos) donde es más urgente la — búsqueda de técnicas que aumenten la sensibilidad de las determinaciones de Nb (cuyo límite de detección es solo de 1 ppm. en Absorción Atómica incluso con llama de N_2O/C_2H_2). En el presente trabajo se ha abordado este problema por dos caminos diferentes:

a) Búsqueda de nuevas reacciones amplificadas de Nb basadas en la formación de heteropoliácidos, a los cuales nos hemos referido en los párrafos anteriores, con posterior determinación indirecta del Nb.

b) Utilización de la técnica Espectrometría de Emisión con fuente de Plasma acoplado inductivamente, ICP, cuyas características fundamentales: temperaturas de 6000°K, atmósfera inerte de argon y tiempo relativamente largo de residencia de la especie a atomizar, y excitar, en el Plasma, determinan que sea el ICP la fuente de excitación ideal para todos aquellos elementos formadores de óxidos refractarios en las llamas.

Como complemento final se ha pretendido llevar a cabo la determinación de Nb (V) utilizando la hibridación de las dos vías anteriores: combinar la amplificación obtenida en la formación y extracción de un heteropoliácido - de Nb y Mo con el extraordinario aumento de la sensibilidad intrínseca de la - técnica de Emisión con ICP respecto a la Absorción Atómica clásica.

A.2.- PROPIEDADES QUIMICAS Y ANALITICAS DEL Nb.

2.1.- Generalidades.

La configuración electrónica del niobio es $(K_r) 4d^4 5s^1$, y por lo tanto puede existir en estado de valencia, 0, + 1, + 2, + 3, + 4 y + 5, — siendo este último el de mayor importancia en química analítica desde el — punto de vista de la complejación del metal (aunque pueda ser reducido a es-
tados de oxidación inferiores siendo el más importante el Nb(III)).

Por su posición en el sistema periódico, presenta reacciones aná-
logas a las del Molibdeno, sobre todo cuando este se encuentra en estado de
valencia + 5, mostrando algunos de sus complejos estructuras y propiedades
semejantes a las de Nb(V).

Aunque la tendencia a alcanzar estados de valencia menores que + 5 ,
aumenta con el peso molecular en el grupo (V) principal del S.P., decrece -
de arriba a abajo en el subgrupo (V). Así, en medio ácido sulfúrico, el Zn -
puede reducir al V al estado de V(II), mientras que el Nb(V) se reduce solo
hasta Nb(III) y el Ta(V) no se reduce.

En contra de lo que acontece a otros elementos del grupo (V), el -
Nb (y también el Ta) no actúan realmente como constituyentes electronegati-
vos en los compuestos de tipo sal que forman. Esto es debido a su posición
en el sistema periódico (no están próximos a los gases nobles como les ocu-
rre al N, P, As, Sb y Bi), siendo incapaces de formar compuestos de configu-
ración electrónica estable (semejante a los gases nobles), con los donado-
res convencionales de electrones.

También se explica que no forman, como los otros elementos del gru-

po (V), hidruros gaseosos, aunque si forman aleaciones semejantes a los hidruros.

Aunque los radios atómicos del Nb y Ta son practicamente iguales, - 1,45 y 1,47 Å respectivamente, debido a que el ión niobio se polariza más que el ión tántalo, se comporta como si tuviera un radio ligeramente menor que este. A este hecho se debe que la semejanza de comportamiento entre el Zr y el Hf sea mayor que entre Nb y Ta.

Analogamente a los que ocurre con el grupo (VI), al que pertenece el Mo, y otros subgrupos del sistema periódico del IV al VII, la estabilidad de los óxidos en el grupo (V) aumenta con el peso atómico, y por ello, el calor de formación de los óxidos de Nb es menor que el de los correspondientes de Ta.

La secuencia de formación de los diferentes óxidos de Nb por calentamiento en presencia de oxígeno es la siguiente: A 180°C se forma un compuesto, de coloración debilmente amarilla, que todavía corresponde a Nb; a 230°C toma un color amarillo diferente, debido a NbO; a 300°C aparece un color azul brillante de NbO₂ y a 390°C es practicamente de color negro, y comienza a aparecer el óxido blanco Nb₂O₅.

El Nb₂O₅ puede prepararse por deshidratación del ácido nióbico y por calcinación al aire de sus respectivos sulfuros, nitruros, carburos, cupferratos y tannatos. Es insoluble en agua y en otros ácidos que no sean el ácido fluorhídrico. Pero puede ser puesto en solución, por fusión con bisulfatos alcalinos, carbonatos e hidróxidos. Este comportamiento pone de manifiesto el caracter anfótero del Nb, aunque predomine el caracter ácido.

2.2.- Comportamiento en disolución acuosa.

El comportamiento hidrolítico del Nb y de algunos otros iones fué estudiado por Sillén y colaboradores (5), aunque no pudieron llegar a ninguna consecuencia válida, debido a la dificultad de obtener soluciones estables de los iones de estos metales.

En solución acuosa, el elemento muestra una gran tendencia a hidrolizarse debido a la gran afinidad que presenta con el oxígeno.

Con respecto a la coordinación del elemento, la opinión más generalizada es que su nº de coordinación es 8, si bien, en algunos compuestos aislados, se ha observado que actúa con nº de coordinación 6.

Así, Martell y Calvin (6), proponen para el Nb un índice de coordinación de 8, al igual que para sus elementos vecinos, Zr, Hf, Mo y W, ya que todos ellos tienden a formar especies octacoordinadas.

Nikolayev y Buslayev (7) encontraron coordinación 6 para el elemento en el complejo con fluoruro: $\text{H}_2[\text{NbOF}_5]$, y otros autores como Jantsch (8), encontraron al Nb actuando con índice de coordinación 7 en los fluornióbatos alcalinos, $\text{K}_2(\text{NbOF}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}_2(\text{NbF}_7)$ y en algunos complejos orgánicos.

En el complejo con oxalato $[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, considerando el oxalato como un ligando bidentado, el nº de coordinación para Nb es de 7 (9), igual que sucede en el complejo con pirocatecol $[\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]^{3-}$.

El nº de coordinación 8 ha sido observado en diferentes tipos de compuestos, como por ejemplo en los peroxoniobatos, cuya estructura según Sisko y Epreman (10) y Sieverts y Müller (11) es $[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ y en algunos complejos hidroxilados y fluorados, en los que la coordinación se realiza —

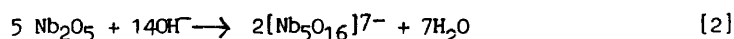
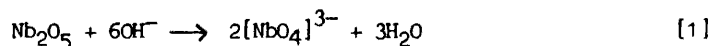
mediante enlace covalente.

También hay octacoordinación en algunos complejos orgánicos como el que el elemento forma con la Tropolona (ligando bidentado) $[\text{Nb}(\text{trop})_4]^+$ (12).

2.2.1.- Comportamiento en Soluciones Alcalinas.

Debido al caracter anfótero del Nb_2O_5 , este se puede poner en solución ó bien mediante fusiones alcalinas ó por ataque con ácidos.

La fusión del óxido con carbonato ó hidróxido potásico para dar solución de Niobato, se puede formular mediante las reacciones [1] y [2], que proponen Lehne y Goetz (13).



Aunque según Sisko y Epreman (10), en realidad pueden obtenerse diferentes especies de Nb tales como KNbO_3 , $\text{K}_7\text{Nb}_5\text{O}_{16}$, KNb_2O_7 y K_3NbO_4 , siendo la fórmula general dada por estos autores para los niobatos: xM_2O y Nb_2O_5 [3] donde M es K ó Na y la relación x:y puede tener diferentes valores: 4:1; 3:1; 2:1; 3:2; 4:3; 7:6; 8:7; 1:1; 4:5; 3:4; 2:3; 5:16; 3:5; 1:2; 2:5; 1:3 y 1:4. Este hecho pone de manifiesto la tendencia del Nb a formar aniones polímeros y en definitiva la complejidad esperable de su química en disolución.

La expresión [3] es una manera simplificada de formular los niobatos y no refleja el verdadero estado del Nb en solución, implicando que la formación de aniones a partir de los ácidos, se realizaría mediante pérdidas de protones y sin embargo, es un hecho generalizado que los aniones de óxidos anfóteros en soluciones alcalinas, no se forman por pérdida de protones de los grupos hidroxilo. Solamente los ligandos aquo ceden protones; en consecuen—

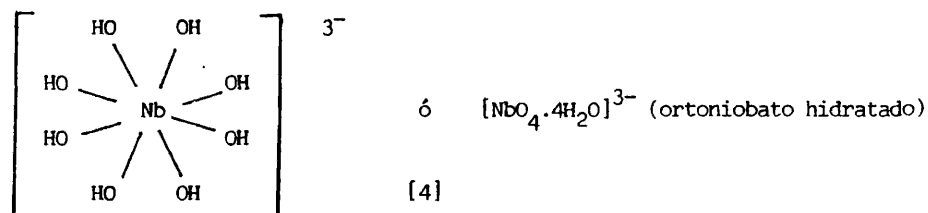
cia, la carga negativa resultante del anión, se debe al enlace coordinado de los iones hidroxilo. A estos aniones formados se les puede considerar como complejos polihidroxo del metal, y a las sales de niobio que han sido aisladas, se las considera como sales de metales alcalinos, de los complejos polihidroxo del metal, deshidratados. Estas sales solo existen en estado sólido.

La formación de especies polímeras, formando puentes de hidrógeno, puede ser explicada mediante polimerización gradual al neutralizar soluciones fuertemente alcalinas de óxidos fundidos, (inversamente, es posible conseguir la progresiva despolimerización del Nb(V) en la disolución de un óxido hidratado por adición de un álcali.

A lo largo de la neutralización de una disolución fuertemente alcalina de niobato, se va produciendo la polimerización, formándose coloides hasta que finalmente precipita el óxido hidratado. Según Sisko y Epremian (10), el niobio empieza a precipitar a pH=7,7 y su precipitación es completa a pH=4,4.

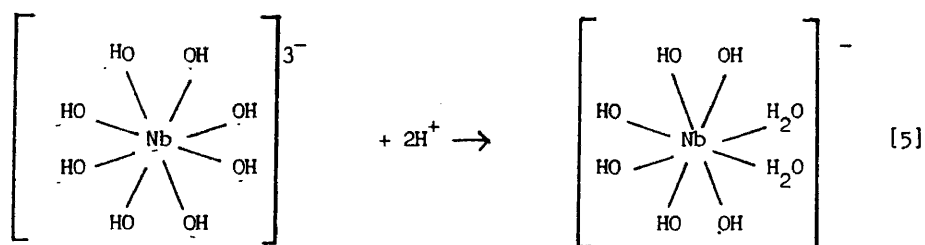
La mayoría de los óxidos hidratados, polimerizados, son insolubles en agua.

En soluciones fuertemente alcalinas, existen complejos monómeros, como el octahidroxoniobato (V):



Cuando el pH decrece, se produce la adición de uno o más protones a los ligando hidroxilo, formándose un complejo mixto aquo-hidroxo del tipo for-

mulado en [5]

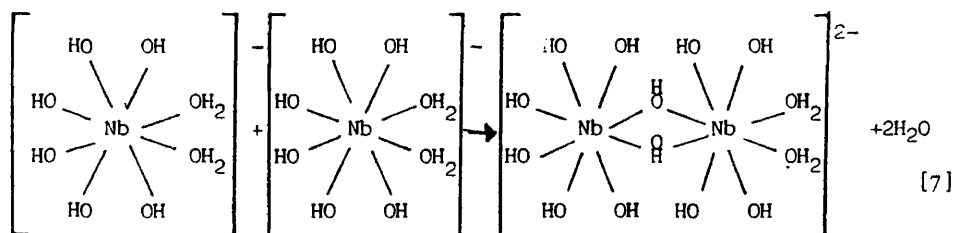


Como el átomo de oxígeno está menos polarizado en el grupo aquo que en el hidroxilo, el proceso de neutralización produce un debilitamiento en el enlace metal-oxígeno.

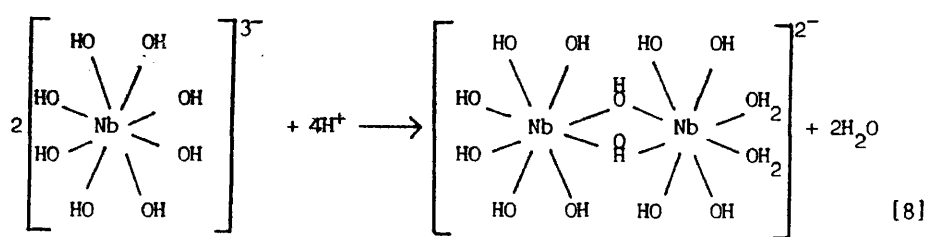
La polimerización tiene lugar por desplazamiento de los enlaces —aquo, relativamente débiles, por ligandos hidroxilo cercanos, dando lugar, —según Schwarzenbach (14), a la formación de un anillo quelato de cuatro eslabones con dos puentes hidroxilo y dos núcleos metálicos [6]



El proceso de la polimerización se recogen en la ecuación [7]

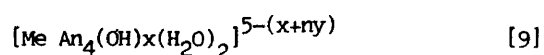


Y el proceso completo de la polimerización, se puede representar mediante la ecuación [8], que es una combinación de [3] y [4].



2.2.2. Comportamiento en Soluciones Ácidas.

Los complejos aquosulfato, que se forman por tratamiento del óxido de Nb con piro-sulfato potásico, se pueden representar por la fórmula [9].



donde An puede ser: SO_4^{2-} , Cl^- , F^- y n es la carga.

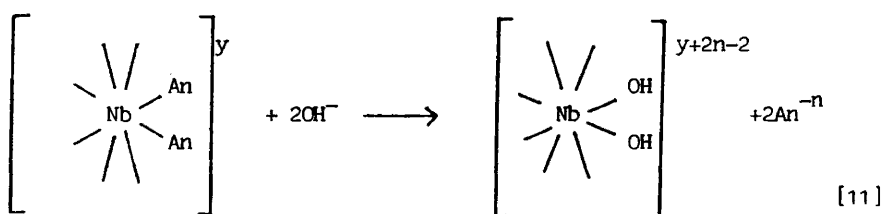
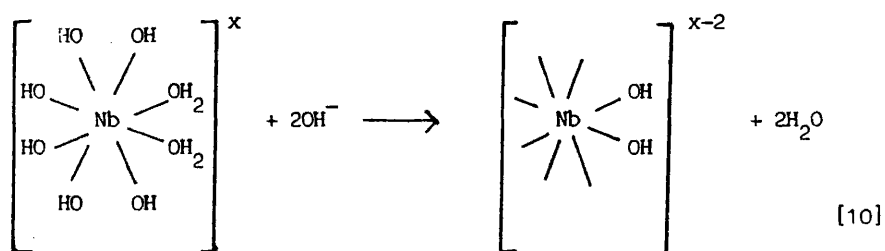
Estos complejos son atacados por el medio ácido, ya que con el tiempo, las soluciones que los contienen precipitan.

El proceso de hidrólisis, es decir, la sustitución de ligandos — aniónicos ó el paso de ligando — aquo a ligando — hidroxilo, depende de muchos factores (15).

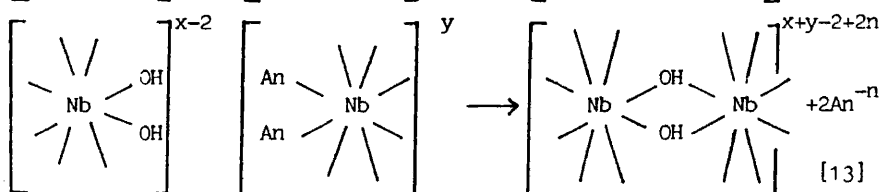
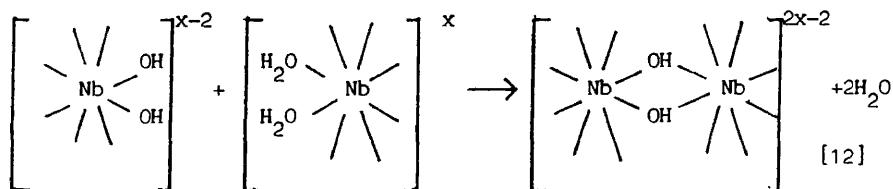
Uno de los factores de que depende, es de la naturaleza del anión y de su concentración en solución. También depende mucho de la acidez: Cuanto menor es la acidez, mayor es la concentración de ión hidroxilo y mayor es el nº de ligandos hidroxilo que se combinan (que forman enlace) con el Niobio metal.

La polimerización del Niobio, comienza desde medios fuertemente ácidos y va incrementándose con el aumento del pH.

El proceso puede representarse por las siguientes ecuaciones:



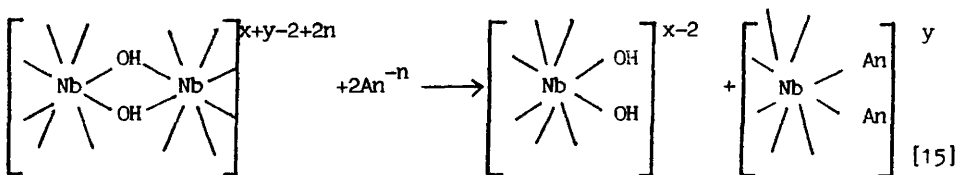
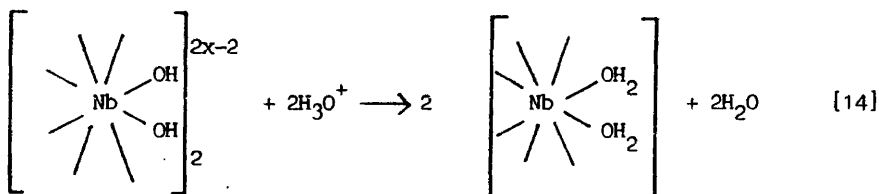
x e y son las cargas de los iones y pueden ser positivas ó negativas, n es - la carga del anión An .



La hidrólisis, y la polimerización, del Nb pueden prevenirse manteniendo la acidez alta, por ejemplo, manteniendo alta la concentración de protones (Acido) y del anión del ácido, como ClH/ClNH_4 . El efecto estabilizante del anión se debe a la capacidad de coordinar de los iones Cl^- , evitando la formación de complejos hidroxu polinucleares.

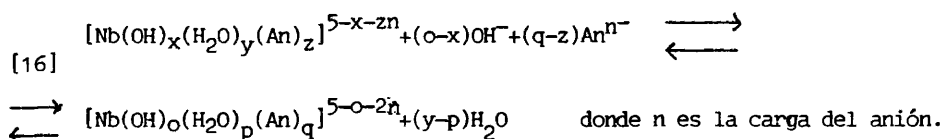
Se pueden obtener soluciones ácidas de Nb por tratamiento del óxido hidratado recién preparado con ácidos minerales.

El proceso se puede representar por las ecuaciones [14] y [15].

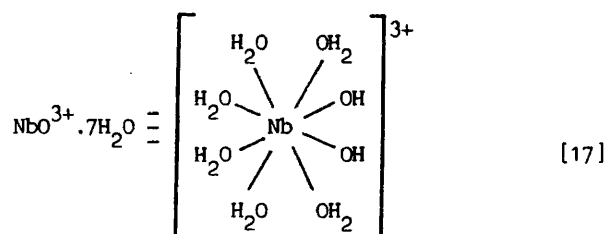


La mayoría de los complejos se forman gracias a la ruptura de los puentes hidroxilo por los iones hidronio dando lugar a los aquo-complejos. El equilibrio con aniones ácidos en solución puede dar lugar a complejos aquo-anión de carácter catiónico (16).

También existe equilibrio entre las especies catiónicas y amónicas, dependiendo del nº y la carga de los ligandos respectivos. Este equilibrio se puede representar según la ecuación [16]



En general, las llamadas sales básicas de Nb, contienen el catión - niobilo NbO^{3+} (17). Este catión, en disolución acuosa, se puede representar como catión monómero octacoordinado, como se indica en la expresión [17], y muchos autores como Szymansky y Archibald (18), han dado fórmulas para compuestos aislados del Nb, incluyendo el agrupamiento (MO^{3+}) .



En disolución acuosa, las especies más frecuentes son los niobatos, sin embargo, algunos autores mantienen la existencia de especies catiónicas que se comportan como núcleos de una serie de complejos. Así por ejemplo, Rosenheim y Roehrich (19), encuentran un núcleo catiónico de Nb en los pirocatenolniobatos y en los Niobo-salicilatos.

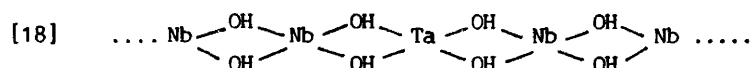
También la formación de quelatos se produce a través de especies catiónicas. Nunca se produce a través de un núcleo aniónico.

Aunque existe equilibrio entre las especies catiónicas y aniónicas - (ecuación [16]), éste siempre se desplaza hacia la forma catiónica para la formación del quelato, ya que el agente quelatante negativo puede reaccionar solamente con un núcleo positivo, y la desaparición del núcleo positivo en la parte izquierda de la ecuación, da lugar a un núcleo cargado positivamente en la parte derecha.

Un fenómeno que merece destacarse, es que el Niobio en disolución acuosa no se comporta de igual forma cuando se encuentra solo que cuando está en presencia de grandes cantidades de Tántalo. Así Schoeller (20), comprobó que en presencia de grandes cantidades de Ta, el Nb se comporta como él.

La situación inversa también se da, y un elemento puede interferir en el otro, total ó parcialmente dependiendo de sus concentraciones relativas.

Esto es debido a que ambos elementos tienen casi las mismas propiedades químicas y sus radios iónicos son prácticamente iguales. Así, se pueden formar especies heteropoliméricas del tipo expuesto en [18], en la que el Ta, fijado



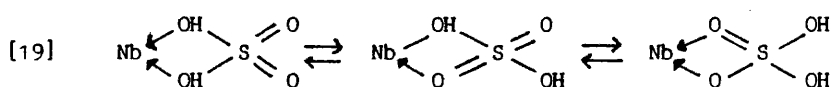
en el interior del niobato polimerizado, no se puede comportar químicamente como tal elemento (fenómenos conocidos como de "pérdida de individualidad").

2.3.- Comportamiento del Nb en ácido sulfúrico concentrado.

En este medio extremadamente ácido, la actividad protónica es bastante baja, es decir, la actividad de ión hidrógeno es aproximadamente $10^{-2}M$ (21), y por lo tanto la acción efectiva de los H^+ es igual a la de las soluciones de ácidos débiles.

Las reacciones que se producen en este medio, son casi paralelas a las que se dan en medios ácidos débiles, con la única diferencia de que hay más probabilidad de que los ligandos hidroxilo sean reemplazados por ligandos — sulfato ó hidrógeno — sulfato.

Se ha observado que los complejos quelatos, que el Nb forma en medio sulfúrico concentrado, presentan sus máximos de absorción a longitudes de onda mayores que cuando se encuentran en medio ácido débil. Esto parece ser debido a un mayor grado de deformación del átomo central, bien por los ligandos sulfato ó bien por la acción que el ácido sulfúrico ejerce como ligando bidentado, cuya fórmula se representa en [19].



Esta última posibilidad es bastante lógica, ya que se ha observado que el color del complejo Nb-H₂O₂, se intensifica, bien por adición de EDTA ó DCYTA (ligandos bidentados), (22) ó por adición de ácido sulfúrico concentrado, mientras que cuando se añaden ligandos monodentados como Cl⁻, ó F⁻, no se observa intensificación del color.

2.4.- Estabilización de las disoluciones de Nb.

Ya se ha dicho que las disoluciones de Nb sufren polimerización gradual hasta llegar a un estado coloidal, de forma que los resultados de los análisis por vía química, suelen ser bastantes erróneos y poco reproducibles.

La polimerización se puede eliminar en parte con una alta acidez ó con la presencia de elevadas concentraciones en Cl⁻, ó lo más eficaz, añadiendo un agente quelatante auxiliar, que forme un quelato soluble y que no interfiera en las reacciones posteriores.

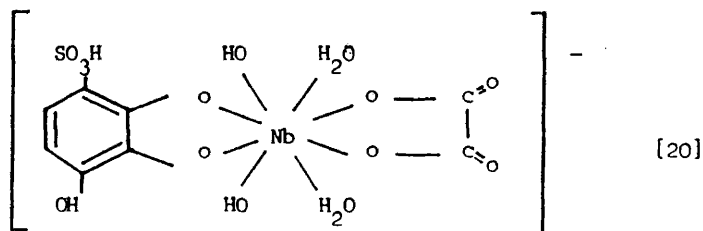
El agente auxiliar, desplaza los ligandos hidroxó favorecedores de

la polimerización, bloqueando las posiciones de coordinación del Nb(V) respecto a la entrada de nuevos grupos hidroxilo.

Generalmente se han utilizado como agentes auxiliares, (aunque no evitan completamente la polimerización(8,23)): los ácidos oxálicos, tartárico y cítrico, así como sus sales, el peróxido de hidrógeno, el ión fluoruro, etc.

La presencia de estos ligandos auxiliares, en las reacciones de quelación del Nb(V), debe ser considerada, ya que casi siempre se hallan presentes para proteger la polimerización del Nb(V) y que este se halle en forma "reactiva" respecto al quelante.

La mayoría de las veces, no se tiene en cuenta la presencia de estos agentes auxiliares y no se considera la posibilidad de formación de complejos ternarios. Así por ejemplo, la reacción entre el Nb y el ácido 2,3,4-trihidroxibencenosulfónico en presencia de oxalato, podría dar lugar a la formación de un complejo ternario de fórmula [20].



Igualmente, Almarin y Frid (24), observaron que el precipitado rojo oscuro obtenido por reacción del Nb con el ácido 3,4,5-dihidroxibenzoico, se disolvía, resultando una disolución incolora en presencia de ácido oxálico.

Aunque a veces el agente auxiliar debilita el color del complejo inicialmente formado, (acción de competencia de los correspondientes ligandos) generalmente se produce una intensificación del color, y este hecho se puede explicar solo parcialmente, en términos de una reducción del grado de polimerización, debiendo admitirse la formación de complejos ternarios de "Coordinación insaturada".

Así Lassner y Püschel pusieron de manifiesto la importancia de la acción de los agentes complejantes auxiliares en la formación de complejos ternarios de Ti, Nb y Ta con peróxido de hidrógeno y ácidos poliaminocarboxílicos (25,26) ó con colorantes (27)

A.3.- METODOS EXTRACTIVO ESPECTROFOTOMETRICOS MAS RELEVANTES PARA LA DETERMINACION DE NIOBIO.

De entre los numerosos métodos espectrofotométricos existentes para la determinación de Nb, ya sean basados en la formación de quelatos metálicos con diferentes reactivos orgánicos ó en la formación de complejos coloreados con reactivos inorgánicos, haremos especial hincapié en aquellos que, además de - ofrecer una buena sensibilidad en la determinación del elemento, utilizan la técnica de extracción antes de realizar la medida espectrofotométrica final, aumentando con ello la sensibilidad y mejorando la selectividad del método de análisis.

3.1.- Reactivos Inorgánicos.

De los métodos espectrofotométricos basados en el empleo de reactivos inorgánicos, el método del "sulfocianuro" y el del "Agua oxigenada", son los métodos que poseen una mayor vigencia (son métodos ya clásicos). Sin embargo, solamente el método del sulfocianuro se ha utilizado tanto para la determinación directa de Nb en disolución acuosa, como para la determinación extractivo - espectrofotométrica del elemento.

Método del sulfocianuro (con extracción).

Esta basado en que el Nb(V) forma con el Sulfocianuro en medio clorhídrico un complejo amarillo extraíble en disolventes orgánicos (28-30). El disolvente de extracción más utilizado es el eter dietílico, pero también se han empleado cetonas, ésteres, alcoholes de peso molecular elevado y otro tipo de éteres. Una mezcla de dietil-eter- Cl_4 en proporción 1:1, — sirve también como extractante proporcionando un 92% de extracción (31).

El Niobio con SCN^- suele ser extraído desde HCl en presencia de cloruro estannoso, (que reduce al Fe(III) y a todos los oxidantes que puedan interferir y además aumenta el color del extracto orgánico). Tanto la concentración del reductor, como de ácido clorhídrico y de tiocianato, deben optimizarse para conseguir la máxima intensidad del color y reproducibilidad en los resultados.

El Wolframio, Molibdeno y Vanadio interfieren en la determinación de Nb. La presencia de Hierro, Uranio, Titanio y Tántalo, se tolera hasta una relación en peso Nb: Elemento de 1:100 (32). El Fósforo y el Fluoruro interfieren, si bien este último puede enmascarse con iones aluminio. (33).

Para la determinación de Niobio en aceros (31, 34, 35), en rocas y minerales (36, 37) etc., se han utilizado diferentes modificaciones del método del sulfocianuro.

También se puede determinar Niobio como un complejo mixto de Tiocianato con 1-10 fenantrolina (38), papaverina (39) y tribenzilamina (40), etc.

3.2.- Métodos basados en la formación de complejos quelatos (con reactivos orgánicos).

Los quelatos formados en medio acuoso por el Niobio con un gran número de reactivos, conviene considerarlos como ternarios que contienen ligandos "aquo" adicionales, para muchas de las reacciones de interés analítico.

Un compuesto quelato, según Martell y Calvin (6), es aquel que se forma por reacción de un ión metálico y una sustancia conteniendo dos ó más grupos con propiedades dadoras de electrones, dando lugar a la formación de uno o más anillos.

Así pues, el agente quelante debe contener dos ó más átomos dadores en su molécula con una disposición tal, que se puedan formar anillos quelatos estables.

Generalmente los átomos dadores se encuentran en grupos funcionales separados, pero también se conocen compuestos con dos átomos dadores en un mismo grupo. Oxígeno, Azufre y Nitrógeno, son los donadores más frecuentes en los agentes quelatantes de interés analítico para Niobio.

El oxígeno es uno de los más importantes ya que el Nb presenta una gran afinidad para coordinar con el elemento, como lo demuestra su facilidad para hidrolizarse.

También el azufre es un donador importante y parece que forma anillos con enlaces S-S (p.e. en su reacción con el tolueno 3,4 dithiol (41)), aunque no está todavía bien aclarado el tipo y mecanismos de estos enlaces.

En el grupo VA de la tabla periódica, la afinidad por el azufre está muy bien definida para el Vanadio y muy poco acentuada para el Tántalo; el Niobio por su posición intermedia, muestra ligera tendencia a coordinar con él.

Por otra parte, en el quinto periodo, la afinidad por el azufre aumenta del Zr al Mo, ocupando nuevamente el Nb, una posición intermedia. En cualquier caso, el Nb(V) muestra menos tendencia a coordinar con el azufre que con el oxígeno.

Aunque el Nitrógeno figura como otro de los átomos dadores, no se conoce ningún quelato de Nb en el que figure solamente N como átomo donador. Se conocen quelatos con átomos de O y N combinados y constituyen el grupo de reactivos analíticos más importantes del elemento que nos ocupa.

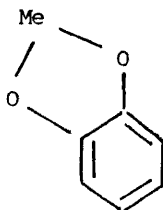
Algunos complejos quelatos de Niobio, son especies aniónicas que al añadir un contraión, como el 1,3 difenilguanidinio, forman una entidad - neutra, extraíble en disolventes no polares.

Aunque no se tiene conocimiento sobre si los complejos quelatos de Nb son especies mono ó polinucleares, la formación de estas últimas parece — bastante probable, ya que estas especies están ya presentes en solución antes de la adición del agente complejante. Estas especies polinucleares no pueden ser extraídas a menos que se les adicione un voluminoso catión orgánico y empleando disolventes polares.

3.2.1.- Quelatos con oxígeno como único átomo dador.

Pertenecen a este grupo de agentes quelatantes los compuestos poli fenólicos, ácidos policarboxílicos (alifáticos y aromáticos), hidroxicetonas, dicetonas, ácidos hidroxámicos, etc., y constituyen la clase de reactivos más importante en la química analítica del Nb. De ahí, la tremenda utilización - del pirogalol, pirocatecol, tanino, ácido oxálico, tartárico y cítrico, cupferón y peróxido de hidrógeno, tanto en métodos gravimétricos como colorimétricos.

Los compuestos polifenólicos poseen como mínimo dos grupos hidroxilo - fenólicos vecinos que actúan como ligandos en la formación del quelato metálico, dando lugar a anillos de cinco eslabones.



En general son compuestos poco selectivos, ya que reaccionan con gran cantidad de iones metálicos, como por ejemplo, Ti, Zr, Hf, Mo y W, bien en estado trivalente ó en los estados superiores de valencia.

Dentro de este grupo de compuestos, los más utilizados para la determinación de Nb son: el pirocatecol, y el pirogallol.

El pirocatecol forma con el Nb un complejo binario, de color amarillo en presencia de sulfito a pH=6 presentando un máximo de absorbancia a 350 nm (42). Dicho complejo puede extraerse en butanol desde este medio y desde solución de oxalato a pH entre 5 y 8 (43). De esta forma se consigue separar el elemento de otros metales, aunque el Titanio, y el tántalo también se extraen.

El método se puede hacer selectivo para Nb, extrayendo a pH=3 los correspondientes quelatos de Ti y Ta en butanol. El Nb queda en la fase acuosa y ajustando nuevamente el pH a 7, se puede extraer ya selectivamente a la fase orgánica (43).

También se conoce la formación de un complejo ternario Pirocatecol-Nb-2,3' bipyridina, que ha sido utilizado para la determinación espectrofotométrica de Nb (44). El complejo se forma a pH=2,75 y se puede extraer en cloroformo, midiendo la absorbancia del extracto orgánico a 350 nm.

Elementos como el aluminio, el calcio y el cromo interfieren, mientras que el Ta, Cd, Mg, Mn y Zn no interfieren.

Talipov y colaboradores (45) han utilizado un método extractivo-espectrofotométrico basado en la formación de un complejo de Nb(V)-Catecol-difenindramina, y Busev (46), ha estudiado la extracción con distintos disolventes

de los complejos formados por el Nb(V), difenilguanidina y diversos polifenoles, realizándose la medida espectrofotométrica de dichos complejos a 370 nm. El Pirogalol forma con el Nb un complejo binario de color amarillo que según Lee y colaboradores, tiene una estequiometría 1:1 a pH=8,5 (47) y según Babko y Lukachina (48), a pH=6,3, la relación molar es Nb-Pirogalol 1:2 y a pH=9,2 es 1:1.

Este complejo puede extraerse en butanol, separando así el Nb de Fe, Zr, y W (42). También puede ser extraído en acetato de etilo en presencia de cloruro de doceciltrimetilamonio, midiéndose la absorbancia del extracto orgánico a 410 nm.

La determinación de Nb en aceros y en aleaciones Ni-Ta-Zr (49), se ha llevado a cabo por diversos métodos espectrofotométricos utilizando el pirogalol.

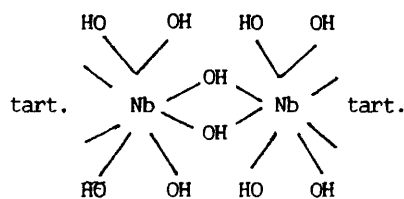
Compuestos policarboxílicos y polihidroxilados.

En este tipo de compuestos debemos incluir el ácido oxálico, málico, tartárico, láctico, salicílico, cromoazurol S, etc.

Los ácidos oxálico, tartárico, y cítrico se emplean mucho para estabilizar las soluciones de Nb protegiéndolas de la hidrólisis. Según Alimarin (50), el poder estabilizante disminuye del oxálico al cítrico, es decir, oxálico > tartárico > cítrico y según Babko (51), la secuencia de sustancias con poder estabilizante es: oxálico > peróxido de hidrógeno > cítrico > tartárico > fluoruro. La adición de H_2O_2 a cualquiera de estos tres ácidos, aumenta la estabilidad de las disoluciones de Nb, debido probablemente a la formación de complejos ternarios.

El Nb forma con el ácido oxálico, un complejo quelato de estequiometría 1:3 (52), que es extraíble en una mezcla keroseno-cloroformo en presencia de trioctilamina (53). También forma un complejo ternario, Nb - ácido oxálico - H_2O_2 extraíble en los mismos disolventes.

El ácido tartárico forma con el Nb, un complejo de estequiometría 1:1 (54), que se polimeriza si se somete a ebullición. El quelato, a veces denominado como un heteropoliácido, se puede formular como $Nb_2O_5(C_4H_4O_5)_2 \cdot 10H_2O$. (55) y tiene tres moléculas de H_2O enlazadas debilmente, seis, fuertemente y una, especialmente enlazada. Teniendo en cuenta la octocoordinación del Nb, el compuesto podría ser formulado según:



[22]

Alimarin y Petrukhin (23), encontraron que el complejo se forma entre pH 0,5 a 3,5 y entre pH = 5 a 10.

Tanto el complejo Nb-tartrato como el Niobio-tartrato-Peróxido de hidrógeno, se extraen en los mismos disolventes que los correspondientes complejos con oxálico.

Acidos Arilhidroxámicos y N-Arilhidroxilaminas.

A este tipo de compuestos pertenecen el N-nitroso-N fenilhidroxil-

amina, el derivado amónico (cupferrón), el N fenilbenzohidroxámico, etc.

El Cupferron es reactivo importante para Niobio y uno sobre el que más se ha investigado.

El complejo Niobio(V)-N-nitroso-N-fenilhidroxilamina ha sido aislado e identificado como una especie neutra $[\text{NbO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_3]$ y los estudios realizados acerca de su extractabilidad son bastante contradictorias. Por un lado parece que el precipitado es insoluble en cloroformo, pero se ha encontrado que el Nb(V) puede ser extraído con una solución clorofórmica del ácido N-nitroso-N-fenilhidroxilamina (56). Otros autores han puesto de manifiesto que el precipitado es extraíble en cloroformo, acetato de etilo, eter etílico, ó isobutiraldehído desde soluciones de ácido tartárico acidificadas con ácido clorhídrico desde pH=0 hasta ClH5F.

El mayor porcentaje del complejo Nb-Cupferrón extraído, un 98%, en 3 metil-1 butanol, se consigue a pH=0 pero el complejo precipitado a pH=5,5, ha sido extraído en 4-metil-2pentanona, siendo la fase orgánica incolora (57).

La extracción del cupferrato de Niobio en 2 metil - 1 - butanol se ha aplicado más bién, en separaciones radioquímicas y al análisis de aleaciones Nb-Uranio.

N - Fenilbenzohidroxámico

El complejo quelato Niobil-N-fenilbenzohydroxamato, es estable hasta 229°C (58) y se puede extraer en cloroformo, aunque no es soluble en acetato de etilo, acetato de pentilo, acetona, tetracloruro de carbono y benceno.

Entre pH=4-6 el complejo es extraído en un 98% desde solución de ácido tartárico al 3%. Este hecho se ha empleado para separar Niobio de Tán-

talo. También se puede separar de circonio extrayendo el Nb en cloroformo desde HCl 1 a 0,05M (59). Después, se puede reextraer el Nb a fase acuosa con agua regia, peróxido de hidrógeno 7M a pH=11, ó con solución amoniacal 6M — (59).

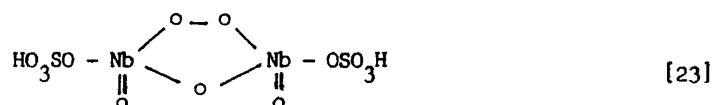
El Niobio se puede determinar espectrofotométricamente después de su extracción en cloroformo midiendo la absorbancia del extracto orgánico. Este método ha sido aplicado a la separación y determinación de isótopos de ^{95}Nb y ^{95}Zr (60).

El complejo ternario Nb-Cupferrón-tiocianato, puede extraerse desde soluciones de ácido mineral 7 a 8 M, midiéndose la absorbancia de dicho — complejo a 360 nm. Su fórmula corresponde a $\text{NbO}(\text{SCN}) (\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO})_2$ y el Titanio y el Tántalo interfieren.

Agrawal y Patel (61), han estudiado la extracción del complejo Nb : N-(4-Clorofenil) ácido benzohidroxámico en tolueno, midiendo la absorbancia del extracto orgánico a 365 nm, y Pilipenko y colaboradores (62) han determinado Nb en aceros, extrayendo el elemento con ácido N-fenilbenzohidroxámico y 4-(2-tiazolylazo) resorcinol en cloroformo desde medio clorhídrico — 1,8M, midiendo la absorbancia del extracto orgánico a 570 nm frente a blanco de reactivos.

Peróxido de hidrógeno: Es uno de los reactivos de Nb sobre los — que más se ha investigado. La mayoría de los métodos espectrofotométricos que se han puesto a punto basados en la formación del peroxocomplejo amarillo de Nb, no incluyen la extracción con disolventes orgánicos. Solo se ha citado la extracción del complejo ternario formado por el Nb-Peróxido de hidrógeno y el ácido tartárico u oxálico. Como hemos dicho, tales complejos son extraíbles en una mezcla de trioctilamina, keroseno y cloroformo (53).

Según Sieverts y Müller (11), peroxocomplejos amarillos se pueden formar desde medios ácidos y alcalinos. Para la especie formada desde medio - alcalino, la fórmula propuesta es: $K_3[Nb(O_2)_4]$, apuntando un número de coordinación 8. Sisco y Epreman (10), formulan la existencia en ácido sulfúrico de una especie como [23].



Sieverts y Müller, también confirmaron la fórmula Na_3NbO_8 para el complejo formado en soluciones alcalinas.

El complejo ternario Nb-Peróxido de hidrógeno-tartrato, formado en un medio de 50% de ácido sulfúrico y 10% de ácido fósforico, muestra una absorbancia máxima a 340 nm (63).

Aunque la mayoría de las veces sin extracción, el H_2O_2 se ha utilizado ampliamente para determinar espectrofotométricamente Nb en presencia de Titanio (64), en aleaciones Nb-Zr (65), en minerales (64), en aleaciones Nb-Uranio (66), etc.

3.2.2.- Quelatos con oxígeno y azufre como átomos dadores.

Dentro de este grupo de compuestos, el ácido p-metoxibenzotiohidroxámico forma un precipitado de color amarillo con Nb que se puede extraer en cloroformo (67).

3.2.3.- Quelatos con azufre como único átomo dador.

Los compuestos más característicos dentro de este tipo de reactivos son los ditiocarbamatos, cuyo agrupamiento ligando es:



En la formación del quelato con Nb, no se conoce exactamente si — participan los átomos de S y N como dadores, sin embargo, se tiene evidencia de quelatos formados únicamente a través de átomos de S, como ocurre en el caso del dithiol (41).

Aunque estos reactivos han sido poco aplicados a problemas concernientes con el Nb, presentan la ventaja de que no reaccionan con el Ta. Con el Nb forman precipitados fácilmente extraíbles en cloroformo ó en tetracloruro de carbono, permitiendo así la separación de ambos elementos. Gibalo y colaboradores (68), realizaron un estudio comparativo de estos reactivos y — consideraron que el ácido 1-pirrolidin-carboditioico, era el mejor reactivo — para utilizar con fines analíticos de separación.

Sal disódica del Acido Dietilditiocarbámico.

El ion ditiocarbamato forma un precipitado blanco con Niobio en medio tartárico a pH entre 4,5 y 5,5 (69), entre pH=4-5 (69) y entre pH=2 a 6 — (70). La relación molar metal-ligando es de 1:3 y el Ta no reacciona con él. El quelato con Nb, se puede extraer en tetracloruro de carbono (69) y cloroformo (68). La extracción en cloroformo, se lleva a cabo a pH entre 4 y 5 des— de solución de tartárico u oxalato. La interferencia de F^- se elimina con ci— trato (68) y el Nb puede ser reextraído a fase acuosa, agitando la fase orgáni

ca con peróxido de hidrógeno. A pH=5, la extracción del quelato Nb-dietilditiocarbamato en cloroformo es cuantitativa (71).

Sal disódica ó Amónica del Acido Pyrrolidincarboditioico.

Este reactivo precipita cuantitativamente con Nb en presencia de - ácido tartárico a pH=5 (72), pero el Mo(VI) también precipita cuantitativamente.

El reactivo ha sido utilizado sobre todo, para separar Nb de Ta — (70).

La extracción del complejo formado se ha estudiado mediante trazadores radiactivos y es cuantitativa después de agitar la fase orgánica 3 veces con cloroformo (73). Así se consigue separar extractivamente del Ta hasta una relación molar Nb:Ta de 2:3; del Ti, hasta una relación molar 1:100, desde medio clorhídrico 8 a 10 M (73). También se puede separar extractivamente de Zr, W, U y Fe (74).

3.2.4.- Quelatos con oxígeno y nitrógeno como átomos dadores.

En este grupo, se incluye la descripción de las reacciones del — Nb(V) con 8-hidroxiquinoleína y sus derivados, con ácidos poliamin-carboxílicos, colorantes azoicos y etanolaminas. La formación de quelatos nitrógeno-oxígeno en la 8 hidroxiquinoleína y derivados y en los colorantes azoicos se explica por la presencia de un grupo hidroxilo en posición orto respecto al - grupo azo.

Debido a que el Nb forma quelatos con nitrógeno-oxígeno y que otros elementos que forman quelatos con ácidos poliamincarboxílicos, lo hacen a tra-

vés del átomo de oxígeno y nitrógeno, lo más probable, es que sean estos — átomos los que estén involucrados en la quelación de Nb con los citados ácidos.

La quelación del Nb(V) con oxígeno y nitrógeno en las etanolaminas, queda demostrado por el hecho de que con el etanol no se obtiene reacción, pero sí con etanolaminas.

En todos los casos se forman anillos de cinco eslabones.

8 - Hidroxiquinoleína y derivados.

La 8-hidroxiquinoleína forma con el Niobio un precipitado amarillo (75), bien en presencia de oxalato, de tartrato a pH=4-7, ó en presencia de ambos a pH=6,5 (76). El complejo quelato correspondiente contiene Nb y reactivo en una relación molar 1:3 (75) y es soluble en varios disolventes orgánicos (la solubilidad en cloroformo es 11,2 mg/ml).

El Nb puede ser extraído usando 8-hidroxiquinoleína de dos maneras: añadir primero el reactivo para formar el precipitado y después realizar la extracción utilizando cloroformo (78), ó bien extraer la solución de Nb directamente con una solución del reactivo en cloroformo (71) (72) (78) (79) ó en 3 metil - 1 - butanol.

La extracción directa se puede llevar a cabo en presencia de ácidos cítrico, tartárico, oxálico, nitriloacético y EDTA (2, 79).

La curva de extracción desde pH=1-12 con cualquier disolvente, — muestra un mínimo entre pH=6 y 8 (80), que no aparece cuando se forma primero el precipitado y después se extrae con el disolvente.

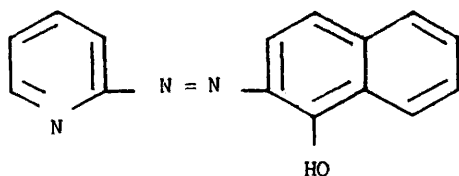
El quelato correspondiente Nb-8 hidroxiquinoleína es extraíble solamente en disolventes polares. El extracto muestra un color amarillo que permite la determinación espectrofotométrica del metal. El máximo de absorbancia se presenta a 385 nm y la absorptividad molar es $1,13 \cdot 10^4$ l/mol.cm., cumpliendo la ley de Beer desde 1,5 a 6,0 $\mu\text{g/ml}$ de Nb (77).

La extracción de Nb por una solución de 8-hidroxiquinoleína en 3-metil-1butanol, desde pH=6-9 en presencia de citrato o tartrato ofrece la posibilidad de separar el Nb del Ta, el cual queda en la solución (71). De igual forma, puede separarse del Wolframio si se usa como extractante 8-hidroxiquinoleína disuelta en cloroformo. Los oxinatos de Ta, Mo, W, Sb, V y Sn no se extraen en cloroformo (42), solamente en disolventes más polares.

La 8-hidroxiquinoleína ha sido empleada en la determinación extractivo-espectrofotométrica de Nb desde medios cítrico y tartárico. (2). La 5-7 Dicloro-8-hidroxiquinoleína disuelta en Nitrobenceno, acetato de pentilo o bis (2-cloroetil) eter extrae el Niobio que puede así ser separado de Tántalo (71). También Guillaumont y colaboradores (81) estudiaron por medios radioquímicos la extracción del Nb(V), Ta (V), Pa (V) y Zr (IV) con 5-7 Dicloroxina disuelta en cloroformo.

Colorantes Azoicos

De entre los numerosos colorantes azoicos que forman complejos con el Niobio, el PAN (1-(2-Piridilazo)-2 naphthol), cuya fórmula estructural se da en [25], ha sido uno de los más utilizados para determinar Nb a través de un método extractivo espectrofotométrico.

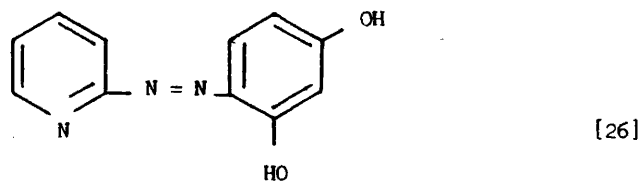


[25]

Los complejos Niobio-PAN se pueden extraer con alcoholes de peso molecular elevado (82) y en particular con 3 metil - 1 - butanol, que reemplaza el agua de coordinación en el complejo.

También se puede determinar Niobio espectrofotométricamente extrayendo el metal con N-benzilamina en cloroformo y añadiendo PAN al extracto (83).

El PAR (4-(2-Piridilazo) Resorcinol), cuya fórmula estructural es:



forma un complejo de ligandos mixtos entre el Nb-Acido benzohidroxámico y 4 - (2 - Piridilazo) resorcinol, en medio clorhídrico, que se puede extraer en CHCl_3 , CH_2Cl_2 ó alcoholes de peso molecular elevado (84).

También se ha utilizado la formación del complejo binario Nb-PAR en solución de oxalato para la determinación extractivo espectrofotométrica de Nb (85).

El Gallión forma con el Niobio un quelato (82), que entre pH=0,5 a 3,5 es cuantitativamente extraído en alcohol butílico, isobutílico, pentílico e isopentílico, pero unicamente en presencia de sales de 1,3 difenilguanidinio, (así pues como un complejo ternario de asociación iónica). Los disolventes no polares no extraen el complejo, pero mezclas de benceno o cloroformo con los alcoholes anteriormente citados en la relación 1:2, si lo extraen (82).

El Lumogallion forma con el Nb en presencia de tartrato, un quela

to rojo en ácido sulfúrico 0,25 a 1F (82), de relación molar Metal:Colorante 1:1. El máximo de absorbancia aparece a 510 nm y el complejo se puede extraer en butanol - 1 (86), incrementándose enormemente la selectividad.

Como método general para mejorar las determinaciones espectrofotométricas basadas en quelatos coloreados aniónicos, se viene investigando - su extracción en disolventes orgánicos con ayuda de aminas de alto peso molecular. Ejmplos muy recientes de esta nueva dirección lo constituyen el método puesto a punto por Childress y Greenland (87), para la determinación extrativa de Niobio en rocas utilizando Clorosulfofenol S, guanidina y alcohol amlico. También Ivanov y colaboradores (88) utilizaron años antes un método extractivo espectrofotométrico utilizando clorosulfofenol S y aminas de peso molecular elevado, aplicándolo a la determinación de Niobio en aceros.

Otros ejemplos son los trabajos de Awadallah (89), que realizó - la extracción de Nb y Ta con Quinizarin - 3 - Sulfónico y dodecilamina a - pH alcalino; los de Pasekova y Gibalo (90) usando tetraoctilendiamina, Tayurskii y colaboradores (91), utilizando bromuro de tetraoctilamonio, etc.

A.4.- DETERMINACION DE NIOBIO POR ESPECTROSCOPIA ATOMICA.

Con el fin de resolver el problema del análisis de Niobio, diferentes investigadores han ensayado una gran variedad de métodos espectroscópicos atómicos.

Así Kuchumov y Renard (92) han descrito la determinación de entre 1 - 100 ppm de Nb y Ta por Absorción Atómica con llama N_2O /Acetileno, después de extraer dichos metales con METIL-ISOBUTIL CETONA, mientras Elinson y colaboradores (93), con el mismo tipo de llama, establecen un intervalo de concentraciones muy superior. En cualquier caso, la técnica de Absorción Atómica con

llama es muy poco sensible para Nb (ó Ta), siendo el límite de detección - del orden de 1 ppm, (debido a la facilidad con que forman compuestos refractarios en la llama), lo que es insuficiente para análisis de trazas.

Los métodos que se han descrito son relativamente escasos, siendo uno de los más interesantes, el que utiliza la formación de heteropoliácidos Nb - Molibdeno. Así por ejemplo, Kirkbright (94) utilizó la reacción de amplificación 1:11 basada en la formación del heteropoliácido ternario Niobofosfomolibdico, realizando la determinación de Nb mediante la medida del contenido en Mo del citado complejo, después de aislado.

Las técnicas de Emisión clásicas, se muestran más adecuadas para - solucionar el problema del análisis del Niobio, que la Absorción Atómica.

En dichas técnicas, la sensibilidad alcanzada en la determinación del metal, depende en gran parte del tipo de excitación empleada, mientras que el grado de interferencia producida por otros elementos, depende básicamente de la dispersión del espectrógrafo (es decir, se trata de interferencias espectrales fundamentalmente).

El Niobio posee bastantes líneas sensibles en el arco, arco interrumpido y chispa, lo que permite la determinación del elemento por las correspondientes técnicas.

En el espectro de arco, la línea más sensible aparece a $\lambda=405,90\text{nm}$, seguida de $\lambda=407,97\text{ nm}$ y otras algo menos sensibles.

El espectro de chispa, contiene en orden de intensidad decreciente las siguientes líneas: $\lambda = 309,42; 322,55; 313,08; \text{ y } 316,34\text{ nm}$ (95).

Estos métodos de Emisión ya clásicos, han sido utilizados para la determinación de Nb y Ta en gangas enriquecidas, en gangas pobres y en aleaciones, bien con separaciones previas ó sin ellas.

Rocas y Minerales.

Para determinar contenidos en Nb comprendidos entre 5-80%, se suele emplear la técnica de arco de corriente alterna utilizando Pd ó Co (96) como patrón interno.

Cuando se quiere determinar Nb en cantidades muy pequeñas, se siguen otros procedimientos, según el tipo de elementos a los que el Nb se encuentre asociado en la muestra objeto de estudio (mucho ó poco volátiles, refractarios, etc) (97).

En ocasiones se recomienda utilizar molibdeno como patrón interno, introduciendo en primer lugar grafito mezclado en proporción 1:1 con la muestra mineral antes de someterla a la excitación de un arco de corriente continua, siendo las líneas analíticas empleadas: Nb:2950,9 Å; Ta:2685,1 Å y Mo:2930,5 Å.

A veces es necesario realizar separaciones ó concentraciones previas, ya que el Nb, al igual que el Ta, se encuentran muy diseminados en el granito y las rocas silíceas. En este caso se recomienda un tratamiento con HF y SO_4H_2 y después añadir pirogalol como precipitante y sílice y gelatina como colectores. Los óxidos se mezclan con cuarzo pulverizado y se someten a la excitación de un arco.

Prometum y colaboradores (98), determinaron 10 y 15 ppm de Nb y Ta, respectivamente, eliminando la matriz silícea por tratamiento con HF a seque-

dad, mezclando el residuo con carbon en polvo en proporción 1:1, introduciendo la mezcla (200 mg) en un electrodo de carbono y excitándola en un arco de corriente continua a 20 A. Los patrones se preparaban, mezclando granito en polvo con Nb_2O_5 y Ta_2O_5 .

Aceros y Aleaciones.

En aceros, la técnica de chispa permite la determinación de 0,1% - de Nb y 1% de Ta; empleando los pares de líneas Nb 4058,93/Fe 4118,6 Å ó — Nb 4100,92/Fe 4118,6 Å y Ta 2387,1/Fe 2387,46 Å (99).

La descarga de arco, baja el límite de detección del Ta hasta 0,01% usando el par Ta 3311,16/Fe 3165,86 Å, mientras que el Nb se empeora hasta un 0,3% (Nb 3299,6/Fe 3165,01 Å).

Utilizando la técnica de chispa, se alcanza una mayor sensibilidad transfiriendo la muestra en forma de solución a ambos electrodos (100).

En general, debido a la dificultad de disponer de muestras patrón para la construcción de líneas de calibrado, algunos autores prefieren aislar primero los elementos (Nb, y Ta) y después someter la mezcla al análisis. Estas separaciones previas, aunque suponen un consumo grande de tiempo, permiten mejorar varias veces los límites de detección, siendo lo más común de estas separaciones, la que se basa en la hidrólisis de los elementos (101).

Moroshkina y colaboradores (102) determinaron Zr, Ta, Nb y Hg en aceros altamente aleados utilizando la técnica de emisión por arco. Para ello, una vez disuelto el acero con HCl y separado el Fe con una mezcla eter-etílico: $CHCl_3$, calcinan la fase acuosa restante, mezclando las cenizas con 20 mg de grafito en polvo y someténdola a la excitación de un arco de CA de 15 A.

El límite de detección absoluto era de 0,07 μg de Nb.

La introducción reciente de la Espectrometría de Plasma ICP, ofrece las mejores perspectivas para resolver el problema del análisis de Nb, ya que es particularmente adecuada para la atomización y excitación de elementos formadores de compuestos refractarios en las llamas, y con el gran desarrollo alcanzado en la instrumentación, (p.e. alto poder de resolución de los espectrómetros utilizados), permite el análisis de dichos elementos, en condiciones imposibles de realizar con técnicas de Emisión clásicas. Por ejemplo, analizar Niobio en un acero utilizando la línea 309,40 nm (línea difícil de resolver - de entre dos bandas de H_2O situadas a ambos lados de ella) ó analizar Boro también en acero, al poder separar su doblete, de otras líneas vecinas del hierro (103).

Así Robín (104), estudió comparativamente la determinación de una serie de elementos como Al, La, Mg, Nb, Ta, Ti, Zn, y W utilizando dos técnicas atómicas: Emisión por Plasma ICP y Absorción Atómica con llama, obteniendo resultados muy superiores con la primera técnica para todos los elementos formadores de óxidos refractarios.

Nakashima y colaboradores (105), han determinado Nb, Ti y Zr con la misma técnica de Emisión por ICP, aplicándolo al análisis de aceros. Igualmente, Gomez Coedo y colaboradores (106), han descrito un método que permite determinar directamente los elementos : V, Nb, Ti, Zr y Al en diversos tipos de aceros a partir de una solución única y sin necesidad de realizar ninguna separación ni enriquecimiento previo.

A.5.- PROPIEDADES QUÍMICAS Y ANALÍTICAS DEL MOLIBDENO.

5.1.- Generalidades.

El Molibdeno, elemento del grupo VI A de la tabla periódica, cuya configuración electrónica es $(\text{Kr}) 4d^5 5s^1$, presenta estados de valencia 0, +2, +3, +4, +5 y +6, siendo el estado de valencia +6, el más común, y - los estados +3, +5, y +6, los más utilizados con fines analíticos.

Los estados de oxidación inferiores presentan características básicas, y las superiores ácidas.

El molibdeno metal, resiste la oxidación a temperatura ambiente, - pero se oxida lentamente a temperaturas próximas a los 370°C y rápidamente, por encima de los 650°C. Se disuelve en agua regia, ácido nítrico ó sulfúrico concentrado y en sales fundidas oxidantes como el clorato potásico. Sin embargo, no es atacado por el ácido clorhídrico ó sulfúrico diluïdos ó por los hidróxidos alcalinos.

El elemento forma dos óxidos de composición definida, MoO_2 y MoO_3 . El trióxido se forma por calcinación del metal, de sus sulfuros ó del ácido - molíbdico y es un sólido muy estable de color blanco, que por calefacción se vuelve amarillo. Es insoluble en agua y soluble en soluciones alcalinas (formando molibdatos), y en ácidos minerales.

Entre 300°C y 470°C el hidrógeno reduce el trióxido a dióxido y por encima de 500°C se alcanza la reducción al estado metálico.

El Molibdeno forma compuestos con los halógenos, como el MoF_6 , si - bién no se conocen otros haluros de Mo(VI). Existen también dos oxifluoruros

de Mo(VI), el MoOF_4 y el MoO_2F_2 , y un oxiclورو , el MoO_2Cl_2 .

El pentacloruro de molibdeno es el único pentahaluro de molibdeno que se conoce. Sin embargo, se conocen cloruros de Molibdeno (II), (III) Y (IV), pero no se conocen oxihaluros de Mo (V), y (IV). Se han descrito oxihaluros de Mo (III) con F, Cl y Br. Los dihaluros están polimerizados como - le ocurre al $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ (107).

El disulfuro de molibdeno (MoS_2), llamado Molibdenita, es el sulfuro más importante del metal, pudiéndose obtener por calefacción del trióxido con azufre y carbonato potásico.

5.2.- Comportamiento del Molibdeno en disolución acuosa.

Generalmente, el molibdeno en disolución acuosa se encuentra en el estado de valencia +6. En medio neutro o básico existe como ion molibdato (monómero) MoO_4^{2-} , aunque siempre se encuentra hidratado.

En soluciones ácidas y en presencia de agentes reductores débiles el Mo (VI) puede reducirse al estado pentavalente y con reductores enérgicos como el Zn metálico, ó amalgamas, se puede reducir a Mo (IV).

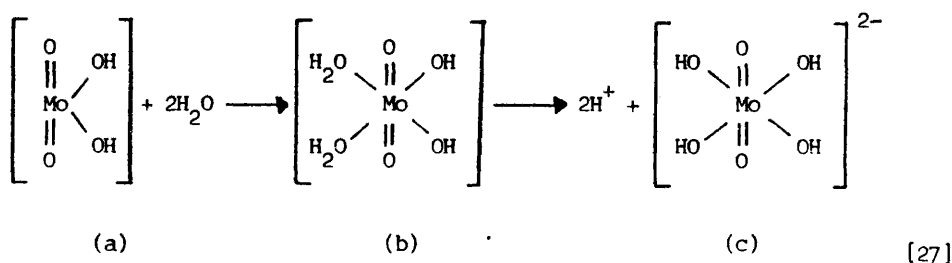
Según Martell y Calvin (108), el nº de coordinación más frecuente para Mo es 8, como ocurre en los peroxomolibdatos sólidos (109). Sin embargo, en disolución acuosa, solo se ha confirmado este tipo de coordinación cuando el molibdeno se encuentra en estados de oxidación bajos, por ejemplo, el $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ y $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ (110).

Es difícil establecer el nº de coordinación que presentan Mo(VI) y Mo(V) en solución acuosa, debido a que suelen formar isopolimolibdatos con

diferentes grados de polimerización e hidratación, pero parece que el nº de coordinación más frecuente es 6.

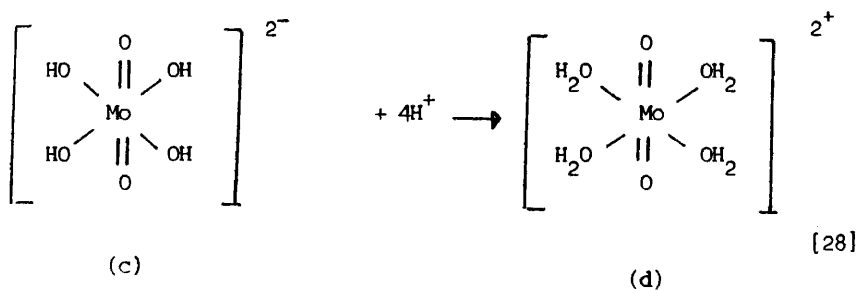
El trióxido de Molibdeno ó ácido molíbdico, se conoce ó bien como monohidrato: $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{MoO}_4$ ó bien dihidratado: $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{MoO}_5$. Cuando se disuelve en agua el monohidrato, se produce una solución clara que presenta — propiedades ácidas.

El proceso de disolución se podría representar mediante la ecuación [27]



El compuesto (c) se puede describir como el complejo tetrahidroxo del catión molibdenilo MoO_2^{2+} y es una forma correcta de formular el conocido ión molibdato (monomolibdato). A través del catión molibdenilo MoO_2^{2+} , se puede entender la formación de quelatos entre el ión molibdato y los agentes quelatantes aniónicos.

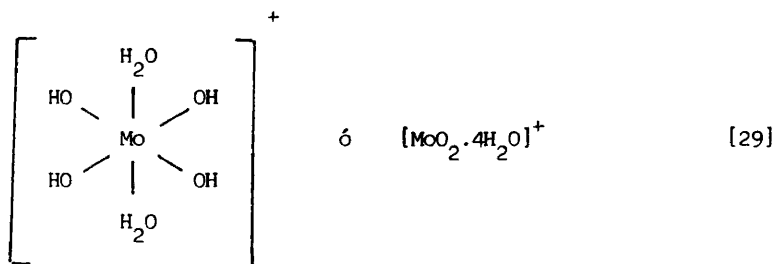
Babko y Nabinavets (111), demostraron mediante estudios de cambio iónico, que por encima de $\text{pH}=1$, el Mo(VI) se encuentra en forma aniónica, pero a pH inferiores a 1, predominan las especies catiónicas, pudiendo representarse este hecho mediante la ecuación [28]



Los mismos autores (112), encontraron que, en soluciones fuertemente ácidas conteniendo iones cloruro ó sulfato, se forman los correspondientes complejos MoO_2Cl_2 y MoO_2SO_4 . Dichos complejos pueden ser interpretados como la protonación de los grupos hidroxilo de la especie tetrahidroximolibdenilo. (compuesto c), para dar la especie tetraacuomolibdenilo (compuesto d), en la que se pueden sustituir grupos aquo por ligandos cloro ó sulfato.

El comportamiento en disolución acuosa del Mo(V), se puede explicar de manera análoga a la del Mo(VI), con formación de complejos hidroxilo y aquo del ión molibdenilo(V), MoO_2^+ .

Las especies aniónicas monoméricas, se pueden representar como $[\text{Mo}(\text{OH})_6]^-$ ó en un estado de menor hidratación, como $[\text{MoO}(\text{OH})_4]^-$. También se puede protonar en medio ácido dando especies catiónicas como [29].

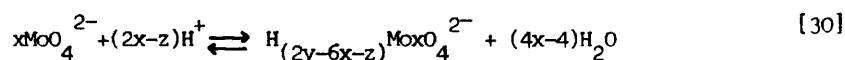


5.3.- Especies Isopolinucleares.

Los datos de que se dispone acerca de la polimerización del molibdato a especies de isomolibdato son contradictorios.

Por una parte, Babko y Nabivanets (112), dedujeron por medidas de la movilidad de los iones, que entre pH=1,1 y 1,8, el molibdeno se encuentra principalmente como ion monómero.

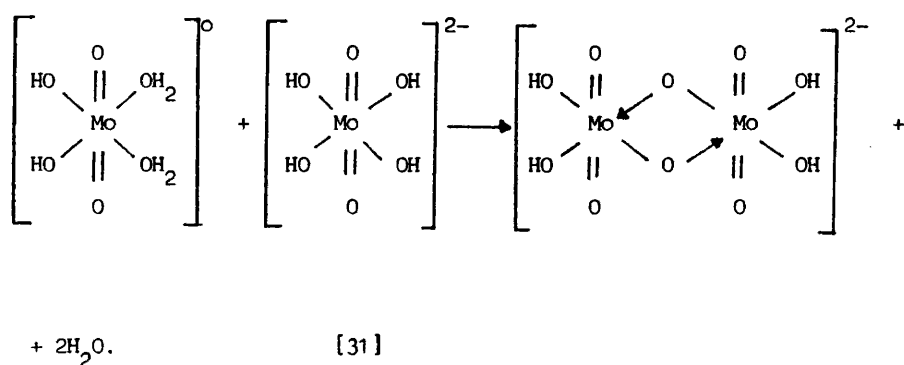
Por otra, Cooper y Salmon (113), basándose en experiencias sobre cambio iónico y valoraciones acidimétricas, llegaron a la conclusión de que la polimerización del monomolibdato en soluciones ácidas se puede describir según la ecuación [30].



con una relación x:z de 2:1 ó 5:1. Este hecho está en contradicción aparente con los aportes de Babko y Nabivanets (111), que habían encontrado especies catiónicas en medios muy ácidos.

La opinión más generalizada es que el grado de polimerización aumenta con la acidez hasta llegar a obtener 16-ácidomolibdico. Así, el hecho de que en ácido nítrico concentrado precipite el trióxido de molibdeno, se interpreta como el resultado de un incremento en el grado de polimerización con el incremento en la concentración de ácido, hasta que se alcanza la forma coloidal y finalmente, el trióxido de molibdeno, conteniendo cantidades variables de agua, precipita.

La formación de polímeros del ácido isomolibdico, se puede formular con la ecuación [31].



Es decir, las especies neutras producidas por ganancia de dos protones del ion monolibdato, reaccionan con el restante monolibdato para dar el ion dimolibdato.

El ion dimolibdato así formado puede condensar nuevamente de una forma similar, obteniéndose de este modo especies de trimolibdato, y continuando el proceso hasta que se forme un polímero de composición aproximada $(\text{MoO}_3)_n$ ó su especie hidratada. Como estas especies son poco solubles, precipitan.

El ion dimolibdato, suele experimentar una protonación similar a la del ion monolibdato (vista en la ecuación [28]) obteniéndose así especies catiónicas que podrán explicar la coordinación del dimolibdato con agentes quelatantes aniónicos.

Un ejemplo claro lo constituye el complejo de Mo(VI) con EDTA, cuya relación metal:ligando es 2:1 (114), interpretándose la formación de este quelato, como una sustitución de los grupos aquo del dimolibdato protonado por las posiciones ligantes del EDTA.

Al igual que el Mo(VI), el Mo(V), puede formar especies dímeras - aniónicas en solución acuosa y también experimentar protonación, dando lugar a especies catiónicas (115).

5.4.- Compuestos Heteropolinucleares.

Los complejos heteropolinucleares son aquellos que contienen un — elemento metálico central, unido a varios iones metálicos oxigenados.

El más conocido de este tipo de complejos es el ion 12-molibdofosfórico $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (116), que contiene 12 átomos de molibdeno alrededor de un átomo de Fósforo (V). Este heteropoliácido, es uno sobre los que más se — ha estudiado, y así Murata y Kiba (117) han realizado investigaciones encami-
nadas a esclarecer el mecanismo de extracción de dicho ácido, encontrando — que únicamente los disolvente más polares son capaces de extraerlo desde so-
lución acuosa.

La fórmula general de los heteropoliácidos de Mo(VI) es $[\text{X}^{+4}\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}]^{-(8-n)}$, donde X puede representar P(V), As(V), Si(IV), Ge(IV), — Ti(IV), y Zr(IV) y otros iones metálicos como átomo central (118).

También existen complejos 1:12, de fórmula $[\text{X}^{+4}\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}]^{-(12-n)}$, — donde X puede representar Ce(IV) y Th(IV).

Igualmente existen complejos con relación ion metálico-molibdeno — 1:6, como es el caso del Te(VI), los cuales pueden ser representados por la fórmula $[\text{X}^{+4}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{-(12-n)}$ y por $[\text{X}^{+4}\text{Mo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{-(6-n)}$, cuando X representa — Co(II), Fe(III), Al(III), Ni(II) y otros iones.

También se conocen heteropoliácidos mixtos, como por ejemplo, los

molibdovanadofosfato, en los que el Vanadio (V) puede reemplazar hasta tres de los doce átomos de molibdeno en el ácido molibdofosfórico, aunque el más estable y utilizable con fines analíticos es el que mantiene la relación Vanadio-Fósforo-Molibdeno de 1:1:11 (119); el molibdoniobofosfato, el molibdotitanofosfato (4), etc.

La mayoría de estos heteropoliácidos son fácilmente solubles en agua y en disolventes orgánicos conteniendo oxígeno (como éteres, alcoholes, cetonas, etc.). Tienen pesos moleculares elevados y generalmente son coloreados. Sus espectros de absorción molecular exhiben bandas en las regiones infrarrojo cercano, visible y ultravioleta del espectro electromagnético, utilizándose algunas de ellas para determinaciones analíticas. Así Boltz y Jakubiec — (120), determinaron Vanadio y Fósforo mediante espectrometría de absorción molecular, y también llevaron a cabo la determinación espectrofotométrica de Germanio directamente en solución acuosa ($\lambda=315\text{nm}$) y mediante extracción del ácido molibdogermánico en una mezcla 1:4 de pentanol-éter diétilico ($\lambda=295\text{nm}$) (121).

Halász y Pungor (122) realizaron estudios espectrofotométricos para esclarecer el comportamiento analítico y las posibles aplicaciones de los heteropolimolibdatos de Fósforo, Arsénico, Silicio, y Germanio y encontraron que el nº de moles de hidrógeno por mol de molibdeno necesarios para formar cuantitativamente el heteropoliácido era de $z=1,60$, cuando el átomo central era pentavalente y $1,50$ cuando era tetravalente. Para valores de z superiores a 2, comienzan a descomponerse los heteropoliácidos para dar octamolibdato e iones molibdenilo. Estos autores, llegaron a la conclusión de que las irregularidades encontradas en diferentes procedimientos analíticos, no son debidos a los heteropoliácidos, sino más bien, a los isopolimolibdatos que se forman junto con los primeros.

Los heteropoliácidos se descomponen ó degradan al incrementar la basicidad de la disolución acuosa que los contiene, llegando a liberarse los iones constituyentes. Este hecho ha dado lugar a numerosos métodos de determinación in directa de elementos capaces de formar dichos compuestos (p.e.: V, Nb, Ge, Ti, P, Si, etc.), a través de medidas de molibdeno mediante Espectrometría - de Absorción Atómica con llama, ya que todos ellos, se caracterizan por ser - formadores de compuestos refractarios en las llamas, no alcanzándose buena - sensibilidad en su determinación directa.

Una revisión de dichos métodos la recoge Kirkbright (123) y posteriormente, Boltz y Simon (124), estudiaron por E.A.A., la extractabilidad - en diferentes disolventes orgánicos de algunos heteropoliácidos, (concretamente Si, Ge, As y P).

Por otra parte, estos compuestos pueden reducirse fácilmente, originándose un intenso color de "Azul de Molibdeno", si bien no se conoce la naturaleza exacta de este complejo, ya que según algunos autores (125), se atribuye a una mezcla de complejos de Mo(VI) y Mo(VI) y según otros (126), puede deberse a especies reducidas en las que los electrones forman un conjunto con - el complejo que no puede ser asignado a un determinado ion en el interior del complejo.

Un ejemplo reciente basado en la reducción de compuestos heteropoliácidos lo constituye el trabajo de Chkanikova y Dorokhova (127), que han de terminado espectrofotométricamente fósforo y silicio en trióxido de wolframio mediante la formación de los correspondientes molibdowolframatos reducidos.

A.6.- MÉTODOS EXTRACTIVOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS MÁS RELEVANTES PARA LA DETERMINACIÓN DE MOLIBDENO.

Al igual que en el caso del Niobio, solo nos ocuparemos de los métodos espectrofotométricos existentes para Molibdeno, que se ayudan de la técnica de extracción antes de realizar la medida espectrofotométrica final, aumentando con ello la sensibilidad y selectividad del método propuesto.

Los métodos espectrofotométricos de mayor importancia para la determinación de Molibdeno, son los basados en el empleo del Sulfocianuro Potásico y el Ditiol como agentes formadores de complejos. Ambos reactivos han sido utilizados durante muchos años para el análisis del metal en una gran variedad de materiales. El método del ditiol es menos selectivo que el del Sulfocianuro, pero más sensible que este y se utiliza con preferencia sobre él, cuando se requiere analizar cantidades de molibdeno al nivel de trazas y subtrazas (128).

Existen otros métodos colorimétricos basados en la extracción con disolventes orgánicos de los complejos formados por este elemento y diferentes tipos de agentes quelatantes (en los que hay que incluir el método del ditiol), métodos que muestran una especial importancia desde el punto de vista del análisis de molibdeno en diversos tipos de materiales, sobre todo aceros y aleaciones. Por ello haremos una brevísima revisión de los mismos en lo que sigue.

6.1.- Método del Sulfocianuro.

El molibdeno forma un complejo rojo-naranja con el ión sulfocianuro en solución de ácido mineral y en presencia de agentes reductores (129). El color del complejo (probablemente tiocianato de molibdenilo (V),

[MoO₂SCN]), se puede estabilizar en fase acuosa por adición de disolventes - miscibles con agua, como acetona, butilcarbitol y también con ácido perclórico.

La sensibilidad del método en fase acuosa puede incrementarse por extracción del complejo con disolventes orgánicos tales como alcohol isoamílico, MIBK (130), eter-isopropílico, etc, además de experimentarse un aumento en la estabilidad del color. El complejo de Molibdeno-Tiocianato (132) se puede extraer en cloroformo en presencia de bases orgánicas (131); con el Violeta Cystal, forma un complejo de ion-asociación, dando lugar a un método muy sensible de determinación de molibdeno ($\epsilon=2,3 \cdot 10^5$) (133).

El método ha sido aplicado a la determinación de molibdeno en aceros (134), hierro puro, aleaciones, etc.

6.2.- Métodos basados en la formación de compuestos quelatos.

Los agentes quelatantes del molibdeno, contienen generalmente átomos de oxígeno, azufre, nitrógeno y selenio como átomos dadores.

Para el Mo(VI), la fuerza del enlace Mo-S es mayor que la del enlace Mo-O. El Mo(V) coordina más fuertemente con oxígeno que con nitrógeno (108) aunque en general no se conoce comparativamente con rigor la afinidad del Mo por coordinar con los diversos átomos dadores, N, O, S y Se.

En general, la integración de dos ó más átomos ó grupos dadores, - iguales ó diferentes, en una estructura básica, pueden convertirla en un posible agente quelatante del molibdeno, es decir, al menos teóricamente, pueden existir muchos compuestos orgánicos aptos para formar quelatos con el elemento.

Como se dijo en el apartado A.3.2., uno de los factores que ejerce más influencia sobre la estabilidad de los quelatos formados es la naturaleza y el nº de grupos dadores presentes en la molécula de ligando. Bankowsky y Jevinsch (135), estudiando los efectos de los halo-sustituyentes en el sistema 8-quinolin-tiol (tioxina), encontraron que los grupos F, Cl ó Br en posición 6, producen un incremento en la acidez del grupo tiol. La sustitución - por grupos halógenos en la molécula de 8-quinolinol, también hace decrecer la solubilidad de los complejos quelatos formados.

La presencia de grupos tiol incrementa la estabilidad del complejo en medios fuertemente ácidos, aumentando consecuentemente la selectividad de la reacción para el catión (136).

Dentro de los distintos tipos de quelatos que puede formar el molibdeno, pasaremos a discutir aquellos que han sido más utilizados para la determinación extractivo-espectrofotométrica del metal. Estos son:

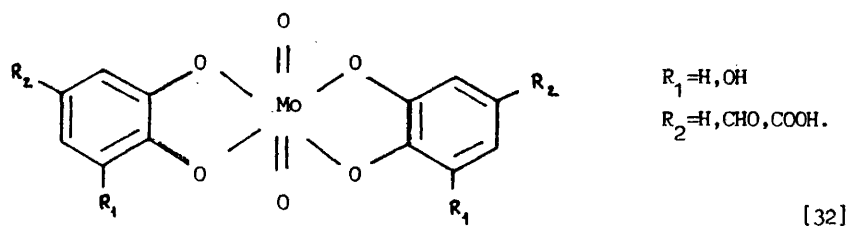
- 1.- Quelatos con oxígeno como único átomo dador.
- 2.- Quelatos con oxígeno y azufre como átomos dadores.
- 3.- Quelatos con azufre como único átomo dador y
- 4.- Quelatos con oxígeno y nitrógeno como átomos dadores

6.2.1.- Quelatos con oxígeno como único átomo dador.

Pertenecen a este grupo, una gran cantidad de compuestos como: ácidos policarboxílicos, azúcares, polifenoles, dicetonas, hidroxicetonas, hidroquinonas, etc. Los quelatos que forman con el molibdeno, suelen ser anillos de cinco eslabones.

Según Halmekoski (137), la estructura de los complejos de Mo(VI) -

con el pirocatecol y los derivados del pirogalol, corresponden a la fórmula [32]



Por otra parte, es posible aumentar la estabilidad de tales quelatos introduciendo sustituyentes tales como, grupos carboxil, aldehído, hidroxilo, etc. en el núcleo fundamental del pirocatecol; (en general, los polifenoles no son reactivos selectivos para Mo porque reaccionan con un número muy elevado de cationes metálicos).

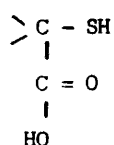
Este complejo rojo Mo(VI)-pirocatecol, se forma entre pH=4,5-6 — (138) y ha sido empleado por ejemplo, para la determinación del Molibdeno en lubricantes (139). Además, se han descrito azoderivados del catecol como — reactivos de dicho elemento (140), siendo propuesto el 4-(2 tiazolylazo) catecol, como reactivo fotométrico de Mo(VI).

Realmente se han propuesto numerosos reactivos extractivo-fotométricos para determinar cantidades trazas de Mo; entre ellos destacaremos el Tirón (141), la Quercetina (142), que ha sido aplicada a la determinación de Mo en aceros, el 6,7 Dihidroxi-2-4-difenilbenzopirilio-1 cloruro (143), el — Maltol (144), la Morina (145), etc.

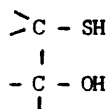
6.2.2.- Quelatos con oxígeno y azufre como átomos dadores.

En este grupo, podemos incluir: a) compuestos con un grupo mer-

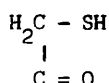
capto adyacente a un grupo carboxilo; b) compuestos con el grupo mercapto adyacente a un grupo hidroxilo y c) compuestos con el grupo mercapto adyacente a un grupo carbonilo, como se indica en las siguientes fórmulas:



(a)



(b)



(c)

Cualquiera de los tres tipos de funciones son muy selectivos tanto para Mo(V), como para Mo(VI), ya que los reactivos que contienen un grupo - mercapto: $(- \overset{|}{C} - SH)$ y un grupo conteniendo un átomo de oxígeno (dador), proporcionan reacciones coloreadas solamente con Molibdeno y Renio, (mientras que los reactivos con dos grupos mercapto adyacentes, reaccionan con una gran cantidad de metales).

Los complejos aniónicos que forma el molibdeno con los ácidos mercaptoacético y mercaptosuccínico, pueden ser extraídos por sales de difenilguanidinio en algunos disolventes orgánicos (como mezclas 1:1 de alcohol isoamílico - cloroformo), habiéndose descrito algunos procedimientos de determinación de Mo, basados en dichas reacciones (146).

6.2.3.- Quelatos con azufre como único átomo dador.

A este tipo de reactivos pertenecen los ditiolés (alifáticos ó aromáticos) y los xantatos y ditiocarbamatos.

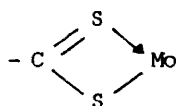
La presencia de dos grupos tiol en una molécula de reactivo, incre

menta el poder reductor del mismo a la vez que permite la formación del complejo con molibdeno en medios más ácidos y se incrementa la selectividad de la reacción.

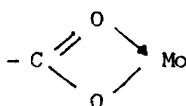
De los diferentes ditiol (alifáticos y aromáticos), el más utilizado como reactivo de molibdeno es el (4 - metil - 1,2 dimercaptobenceno), "Ditiol", que forma un complejo que contiene 3 moléculas de reactivo por - cada átomo de molibdeno (147). Además dicho complejo puede extraerse cuantitativamente en diferentes disolventes orgánicos como acetato de isoamilo, acetato de nbutilo, tetracloruro de carbono, etc.

El método del "ditiol" ha sido aplicado a la determinación de molibdeno en aceros, rocas y suelos, diversas aleaciones, materiales biológicas, etc. siendo quizá el método espectrofotométrico más utilizado para trazas de Mo (148, 149, 150).

Con los xantatos y ditiocarbamatos se suelen formar anillos de cuatro o cinco eslabones y debido a la mayor tendencia del azufre respecto al - oxígeno para formar enlaces covalentes, los anillos de 4 lados que contienen dos átomos de S, son más estables que los que contienen dos átomos de oxígeno.



(a)



(b)

El molibdeno forma con el dietilditiocarbamato un complejo insoluble amarillo extraíble en cloroformo (151), y la medida de la absorbancia - del extracto orgánico permite la determinación espectrofotométrica del metal en aceros (152).

También se ha determinado molibdeno en minerales, hierro y aceros mediante espectrometría de absorción atómica después de extraerlo con xantato. (153).

6.2.4.- Quelatos con oxígeno y nitrógeno como átomos dadores.

En general, el enlace del molibdeno con el oxígeno es más fuerte que con el nitrógeno, y los reactivos que contienen en su molécula ambos átomos dadores, forman complejos quelatos muy estables con el molibdeno, siendo ampliamente utilizados en la química analítica del elemento.

Dentro de los reactivos que pertenecen a este grupo, los más importantes para molibdeno son: α benzoinoxima, 8 - hidroxiquinoleína, EDTA, y la fenilhidrazina, y dentro de estos, el único realmente selectivo es la α benzoinoxima.

La α -benzoinoxima, introducida por Feigl, precipita el molibdeno desde una concentración en SO_4H_2 al 5% hasta pH=2 en forma del compuesto — $\text{MoO}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NO}_2)_2$ siendo este precipitado soluble en distintos disolventes orgánicos.

Generalmente, sin embargo, este reactivo se ha utilizado para separar el molibdeno de otros metales antes de proceder a su determinación espectrofotométrica con otros reactivos cromóforos tales como pirocatecol, — quercetina, tiocianato, ditiol, etc.

Por otra parte, se han descrito diferentes ácidos hidroxámicos — que también forman complejos coloreados con el Molibdeno extraíbles en disolventes orgánicos, que se han aplicado al análisis de Mo en aceros y otros materiales.

Entre ellos podemos citar el ácido benzohidroxámico, el 4 - metoxi benzotiohidroxámico, 2 - metoxy - N - P - tolylbenzohidroxámico (154), etc.

La 8 - hidroxiquinoleína, u oxina, introducida en química analítica por Berg y estudiada por Hollingshead (155), forma quelatos insolubles — con el molibdeno.

El método espectrofotométrico basado en la extracción en cloroformo del complejo formado por el metal y la 8 - hidroxiquinoleína. se ha aplicado al análisis del elemento en diversos materiales de reactores nucleares (156), en aleaciones base uranio (157), y a veces solamente para concentrar trazas — del metal (158). Aunque el oxinato de molibdeno se puede extraer en otros disolventes como, naftaleno fundido (159).

Los derivados de la 8 - hidroxiquinoleína han sido principalmente — utilizados para la determinación gravimétrica del elemento, separaciones cromatográficas (160) y también en determinaciones espectrofotométricas; por — ejemplo, con 5 - cloro - 8 - hidroxiquinoleína (161), 5 - 7 Dibromo - 8 - hidroxiquinoleína (162), etc.

59

B. PARTE EXPERIMENTAL .

61

B. I. MEDIOS, METODOLOGIA GENERAL
Y
TECNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS.

I.1.- APARATOS Y MATERIAL UTILIZADOS.

- Espectrofotómetro registrador de doble haz "Beckman", modelo DK-2A., para registro automático de los espectros.
- Espectrofotómetro de haz sencillo, "Beckman D.U.", modelo 2.400
- Cubetas espectrofotométricas de cuarzo y de vidrio, de 1 cm. de paso óptico.
- Espectrométero de Absorción Atómica de doble haz, "Perkin-Elmer", modelo 303.
- Espectrómetro de Emisión Atómica, ICP, "Perkin-Elmer", modelo 5.000
- pH-metro, marca "Methrom-Hesisau", Modelo E-516, con electrodo combinado de vidrio-calomelanos, "Methrom", modelo ux-120.
- Agitadores magnéticos "Methrom".
- Papel de filtro Whatman-42, sin cenizas (se utilizó para el filtrado de las disoluciones procedentes del ataque de los aceros, operación previa a la calcinación del residuo obtenido para su posterior fusión con $S_2O_7K_2$ y puesta en disolución del fundido, por lixiviación con disolución de ácido tartárico).
- Embudos de separación de 100 ml, con llave de teflón.
- El material volumétrico utilizado: matraces aforados, pipetas, vasos de precipitados, matraces erlenmeyers, etc, fué siempre de calidad contrastada (marcas Afora y Brand).

I.2.- REACTIVOS.

- Disolución patrón de Nb(V), de 100 ppm, (obtenida mediante fusión, en crisol de platino, de 0,1431 gr de Nb_2O_5 con 3,5 gr de piro-sulfato potásico. El fundido se lixivia con 100 ml de ácido tartárico, al 20% a ebullición, hasta disolución total del mismo. Tras dejar enfriar, se afora a 1 litro con agua bidestilada.

- 5 - 7 Dicloro - 8 - hidroxiquinoleina (Fluka)
- 5 - 7 Dibromo - 8 - hidroxiquinoleina (Fluka)
- La preparación de disoluciones de cationes, se llevó a cabo a partir - de sales, óxidos, ó metales puros, de calidad R.A. de diversa procedencia. ("Merck, "Carlo Erba", etc.)
- Disoluciones Tampon: Reactivos inorgánicos y orgánicos de calidad R.A. de distintas marcas se emplearon en la preparación de dichas soluciones para proporcionar el medio adecuado; (hidróxido sódico, ácido tricloro-ácetico, Hexametilentetramina, biftalato, etc.).
- Ácidos de distinta naturaleza: clorhídrico, nítrico, sulfúrico, fosfórico, fluorhídrico, tartárico, ascórbico, etc., todos ellos de calidad - R.A.
- Disolventes orgánicos (cloroformo, tetracloruro de carbono, Butanol, Metil-Isobutil-Cetona, Acetato de Isobutilo, etc), de calidad R.A.
- Diversos agentes complejantes y reductores: Trietanolamina, tiourea complexona III, clorhidrato de hidroxilamina, etc., también de calidad R.A.

I.3.- ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LAS TECNICAS EXPERIMENTALES EMPLEADAS.

3.1.- Métodos Optico Espectroscópicos.

Basadas en las interacciones entre la materia y la energía radiante. De los métodos existentes se han utilizado:

1º) Métodos basados en la absorción de radiación: a) Espectrofotometría Visible - Ultravioleta y b) Espectrometría de Absorción Atómica.

2º) Métodos basados en la emisión de radiación: Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo: ICP.

3.1.1.- Espectrofotometría Visible - Ultravioleta.

Basada en la absorción de un fotón de energía, por las moléculas, llegando estas a alcanzar un estado excitado. La energía captada provoca cambios en la energía electrónica de sus orbitales moleculares, así como en la de los niveles vibracionales y rotacionales.

En la espectrofotometría visible, se mide por lo tanto la absorción de energía radiante que sufre un rayo luminoso al atravesar una disolución.

Lambert y Bouguer estudiaron la relación entre la intensidad de la luz incidente y transmitida en función del espesor del medio que atraviesa la luz y Beer, lo estudió con respecto a la concentración de la especie coloreada presente en la disolución. La combinación de ambas leyes da lugar a la siguiente expresión:

$$- \log I/I_0 = \epsilon.l.c. \text{ ó bien } Abs = \epsilon.l.c.$$

conocida como ley de Beer - Lambert donde:

I = Intensidad de la luz transmitida

I_0 = Intensidad de la luz incidente

l = Espesor de la célula por la que atraviesa la luz (paso óptico)

c = concentración

$-\log I/I_0$ = Absorbancia

ϵ = Coeficiente de extinción molar (parámetro constante característico del complejo coloreado que se determina).

En la ley de Beer - Lambert, radica la aplicación de la espectrofotometría visible al análisis cuantitativo.

En el presente trabajo, se ha empleado la espectrofotometría en orden al establecimiento de:

- 1º) Condiciones óptimas de formación de nuevos complejos coloreados como son λ óptima, pH de formación, tiempo de estabilidad, exceso de reactivo, etc.
- 2º) Relación estequiométrica Metal/Ligando (es decir, estequiometría de los complejos formados).
- 3º) Aplicación Analítica.

Los métodos utilizados para establecer las correspondientes fórmulas estequiométricas han sido:

- a)- Método de las Variaciones Continuas Isomolares.
- b)- Método de la Relación Molar
- c)- Método de las Rectas de Asmus

3.1.1.1. Determinación espectrofotométrica de la Estequiometría de los complejos.

Todos los métodos espectrofotométricos utilizados para la determinación de la estequiometría de los complejos, tiene de común la medida de las absorbancias de mezclas complejas de distinta concentración, obtenidas por mezclas de disoluciones apropiadas de catión y ligando.

El fundamento general de tales métodos es el siguiente: Una mezcla de distintas concentraciones de catión-ligando puede estar formada por las especies M, L, ML ML_n. La absorbancia medida a una determinada longitud de onda, convenientemente seleccionada será:

$$\bar{A} = l (\epsilon_M [M] + \epsilon_L [L] + \epsilon_{ML} [ML] + \epsilon_{MLn} [MLn])$$

siendo:

[X] = concentración de equilibrio de una determinada especie.

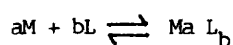
l = camino óptico recorrido (longitud de la cubeta igual a 1 cm).

ϵ_i = Coeficiente de extinción molar de una determinada especie

($\epsilon = A/c.l \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

\bar{A} = Absorbancia media, debida a las contribuciones de todas las especies coloreadas presentes.

Si en unas condiciones determinadas se forma el complejo:



La absorbancia que corresponde al sistema será:

$$\bar{A} = l (\epsilon_M [M] + \epsilon_L [L] + \epsilon_{MaL_b} [MaL_b])$$

Supuesto un espesor de la cubeta de 1 cm.

Si a esta expresión le restamos la absorbancia correspondiente al metal y ligando total puestos, como si no ocurriese reacción (el blanco análogo) y los representamos por C_M y C_L , tenemos:

$$\begin{aligned} A &= \bar{A} - \epsilon_M C_M - \epsilon_L C_L = \\ &= 1 (\epsilon_M [M] + \epsilon_L [L] + \epsilon_{M_a L_b} [M_a L_b] - \epsilon_M C_M - \epsilon_L C_L) \\ &= \epsilon_{M_a L_b} [M_a L_b] - \epsilon_M (C_M - [M]) - \epsilon_L (C_L - [L]) \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que:

$$C_L - [L] = b [M_a L_b]$$

$$C_M - [M] = a [M_a L_b]$$

Se puede escribir:

$$A = (\epsilon_{M_a L_b} - a \epsilon_M - b \epsilon_L) [M_a L_b]$$

Expresión que nos indica que el incremento de absorbancias obtenido midiendo diversas concentraciones del complejo frente a blancos análogos, es proporcional a la concentración del complejo formado.

3.1.2.- Espectrometría de Absorción Atómica de llama.

La consagración de la absorción atómica como técnica analítica se debe al Dr. Alan Walsh, quien publicó su primer trabajo en 1955 (163), descri-

biendo una instrumentación práctica adecuada, si bien hoy día existen ya publicaciones de carácter general donde aparecen los fundamentos y aplicaciones de esta técnica (164, 165), etc.

Los métodos analíticos de Espectrometría de llama están basados en las medidas ópticas de los procesos de excitación y desactivación radiacional de los átomos de un vapor metálico dispersado en una llama. Concretamente en los métodos de Absorción Atómica de llama, se mide la radiación, procedente de una fuente luminosa, que es absorbida por los átomos neutros dispersados en la llama.

La absorción de luz va asociada a transiciones de los átomos desde un estado estable de la energía a otro. Suponiendo que los niveles de energía sean el 1 y 2, caracterizados por sus correspondientes energías E_1 y E_2 , — siendo $E_2 > E_1$. La transición 1 + 2, tiene lugar en una absorción de luz cuya frecuencia es $\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}$.

El tipo de proceso que tiene lugar es una "absorción estimulada de fotón", es decir, transiciones atómicas al estado superior de la energía 1 + 2, que tienen lugar como respuesta a la acción de una radiación externa de la — frecuencia adecuada ν_{1-2} , siendo la probabilidad de estas transiciones B_{12} .

Ahora bien, puesto que la energía interna de los átomos está cuantizada en diversos niveles de la energía y el diagrama de estos niveles energéticos es característico de cada especie atómica, el espectro de frecuencia obtenido como resultado de una absorción luminosa de los átomos de una llama, será característico de la sustancia y por tanto proporciona un método excelente de Análisis Cualitativo.

Como por otro lado, la intensidad de absorción está relacionada con la concentración de los átomos en la llama, la medida de tales intensidades

constituye el fundamento del análisis Cuantitativo.

1.2.1.- Fundamento Teórico del Análisis Cuantitativo

La señal analítica que resulta de la medida de la intensidad de la radiación de la absorción, suele depender de muchos parámetros. De hecho la práctica de este método de análisis, se realiza de un modo empírico: construyendo una línea de calibrado (señal analítica frente a concentración) puramente experimental a partir de soluciones de concentración conocida, y después, por referencia a dicha línea patrón ó de trabajo, se puede determinar concentraciones de disoluciones desconocidas.

Si aplicamos la ecuación de distribución de Boltzman,

$$N_j = N_o \cdot \frac{g_j}{g_o} \cdot e^{-E_j/KT}$$

N_j : nº de átomos en estado excitado

N_o : nº de átomos en estado fundamental

g_j y g_o : pesos estadísticos ó grados de degeneración en subniveles de los correspondientes niveles j y o .

K = cte de Boltzman : $1,38 \cdot 10^{-16}$ ergios/ $^{\circ}C$.

que predice el nº de átomos en cualquier estado excitado, a las condiciones en que se trabaja en Absorción Atómica: T^{as} aproximadas a los 3000°K y líneas de resonancia por debajo de 6000Å, observamos que la fracción N_j/N_o , es muy pequeña, y N_j despreciable frente a N_o . Es decir, que N_o será aproximadamente igual al número total de átomos N . Así, mientras el nº de átomos excitados varía exponencialmente con la temperatura, el nº de átomos en el estado fundamental permanece practicamente constante.

Consideremos el método analítico de Walsh, donde la radiación monocromática procedente de una fuente espectral de radiación (p.e. lámpara de cátodo hueco), de intensidad I_0 a la longitud de onda λ_0 , atraviesa un vapor atómico de espesor l , de un elemento cuyo pico (máximo) de su línea de absorción ocurre a λ_0 .

La intensidad de la radiación transmitida I , sigue la ley general de la absorción, análoga a la ley de Lambert, utilizada en espectrofotometría molecular.

$$I = I_0 e^{-k_v \cdot l}$$

donde k_v es el coeficiente de absorción del elemento ó medio absorbente, y naturalmente varía con v (perfil de la línea de absorción).

Ahora bien, desde el punto de vista de las medidas analíticas, la magnitud más útil es la Absorbancia que, como es sabido, se define:

$$\text{Abs} = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log e^{k_v l} = 0,4343 \cdot k_v \cdot l$$

que indica, como la magnitud medida en la práctica, la Absorbancia, es directamente proporcional a k_v .

Supuestas las condiciones ideales del método de Walsh, $k_v = k_0$, ya que la medida de la absorción se realiza en el pico ó máximo de la línea, y considerando un perfil Doppler de la línea, la "teoría del oscilador", demuestra que el valor de k_v en el pico de la línea de absorción, K_0 , viene dado por la expresión:

$$K_0^{(D)} = \left(\frac{2\lambda_0^2}{\Delta\lambda D} \right) \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\pi e^2}{m \cdot c^2} \cdot \text{No.f.}$$

siendo:

$\Delta\lambda_D$, la anchura en la mitad de la línea de absorción.
e y m, la carga y la masa del electrón respectivamente.
c., la velocidad de la luz.
f., la fuerza del oscilador.
No, concentración de átomos en el estado fundamental.

Esta ecuación constituye la base de la absorción atómica de llama - cuantitativa y es análoga a la ley de Beer - Lambert en espectrofotometría molecular.

3.1.3.- Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma de Acoplamiento Inductivo: ICP.

Esta técnica, también atómica, por ser relativamente reciente respecto a las otras dos técnicas antes mencionadas, la abordaremos en un capítulo aparte junto con todos los estudios llevados a cabo para la realización de nuestro trabajo.

3.2.- Extracción líquido - líquido de quelatos metálicos.

La puesta en disolución de un elemento para su posterior determinación por cualquiera de los métodos existentes para él, y particularmente, por un método espectrofotométrico, suele ir precedida de la separación de dicho elemento del resto de los componentes de la matriz que lo contiene. Esto es debido al bien conocido problema de las interferencias, que se va agudizando en el caso del análisis de trazas, donde dicha separación suele ser esencial.

Los métodos usuales de separación y preconcentración de trazas han sido descritos en numerosos textos (166 - 168), e incluyen fundamentalmente: ex-

tracción líquido - líquido con reactivos orgánicos, intercambio iónico, — cromatografía en general, coprecipitación (tanto con reactivos orgánicos como inorgánicos), y volatilización.

En el presente apartado, detallaremos la extracción líquido - líquido, por ser el método de separación utilizado en nuestro trabajo.

3.2.1.- Fundamento de la extracción líquido - líquido.

El proceso de extracción y los métodos extractivos de separación y preconcentración de elementos, han sido descritos ampliamente en libros de texto, monografías (78, 169 - 171), y trabajo de revisión (172 - 174).

Aunque los métodos de extracción con disolventes se conocen desde muy antiguo, solo en las últimas décadas han alcanzado la extraordinaria importancia de que hoy gozan (como una de las técnicas de separación más relevantes de que dispone la Química Analítica).

La separación mediante la extracción líquido - líquido se consigue mediante un sistema análogo al de la precipitación: paso del ión del elemento deseado de una fase a otra, solo que, en el primer caso, las dos fases — son líquidas: una de ellas marcadamente polar (generalmente acuosa) y la otra de baja constante dieléctrica (orgánica).

La extracción se fundamenta en la ley general del reparto, la cual establece que, cuando un soluto se distribuye en un sistema formado por dos líquidos no miscibles la relación de las concentraciones del soluto en ambos líquidos (fases), es, a temperatura constante, una cantidad constante, después de establecerse el equilibrio de reparto.

Si consideramos el caso más sencillo de una sustancia A disuelta y en equilibrio entre dos fases (p.e. agua y un disolvente orgánico no miscible, y que no interviene en reacción alguna), el equilibrio de disolución será:



y vendrá gobernado por la correspondiente constante de equilibrio:

$$K_D = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{acuosa}}} \quad [33]$$

Ahora bien, para que esta ley pueda tomarse en consideración se debe suponer:

- 1.- Que el soluto no está cargado eléctricamente.
- 2.- Que su estructura molecular sea la misma en cada una de las fases.
- 3.- Que no se producen reacciones químicas entre soluto y disolvente.

Por otra parte, la expresión [33] no es termodinámicamente rigurosa ya que intervienen las concentraciones en lugar de las actividades del soluto. Aunque como se sabe, para disoluciones no demasiado concentradas, las actividades de las moléculas sin carga son aproximadamente iguales a las concentraciones molares.

A K_D , se le llama constante ó coeficiente de reparto (ó de distribución).

Sea C_A^0 , la concentración inicial del soluto A en un volumen V_a de la fase acuosa, el cual se equilibra con un volumen V_o de la fase orgánica. Si A se distribuye entre las dos fases, cuando se alcance el equilibrio de la primera extracción, tendremos:

$$C_A^0 \cdot V_a = [A]_a \cdot V_a + [A]_o \cdot V_o \quad [34]$$

donde el subíndice a, se refiere a la fase acuosa y el subíndice o, a la orgánica. Como:

$$K_D = \frac{[A]_o}{[A]_a} ; \quad [A]_o = K_D [A]_a \quad y$$

sustituyendo en [34]:

$$C_A^0 \cdot V_a = [A]_a V_a + K_D [A]_a V_o = [A]_a (V_a + K_D V_o)$$

$$[A]_a^1 = \frac{C_A^0 \cdot V_a}{V_a + K_D V_o} = \frac{C_A^0}{1 + K_D \frac{V_o}{V_a}} \quad [35]$$

es decir, cuanto más elevados sean los coeficientes de reparto K_D y la relación de volúmenes $\frac{V_o}{V_a}$, tanto menor es la cantidad de A que queda en la fase acuosa después de una extracción.

Si ahora se separa la fase 2, en el embudo de separación y se procede a una segunda extracción con un volumen igual de disolvente puro, la concentración de A en la fase acuosa después de esta segunda extracción, y una vez alcanzado de nuevo el equilibrio, será:

$$[A]_a^2 = \frac{[A]_a^1}{1 + K_D \frac{V_o}{V_a}} = \frac{C_A^0 \frac{1}{1 + K_D \frac{V_o}{V_a}}}{1 + K_D \frac{V_o}{V_a}} = C_A^0 \left[\frac{1}{1 + K_D \frac{V_o}{V_a}} \right]^2$$

y del mismo modo, después de n extracciones:

$$[A]_a^n = C_A^0 \left[\frac{1}{1 + K_D \frac{V_o}{V_a}} \right]^n \quad [36]$$

En consecuencia, si se conoce K_D y la relación de volúmenes utilizada, es sencillo determinar el nº de extracciones n , necesarias para separar el 99,9% u otra proporción cualquiera deseada del soluto.

Aunque el valor de K_D define, sin duda, las características de extractabilidad de un determinado sistema, en Química Analítica es más utilizado e intuitivo el llamado "Rendimiento de extracción".

Se define el rendimiento R de una extracción de la siguiente forma:

$$R\% = \frac{\text{cantidad de soluto A extraída en fase orgánica.} \times 100}{\text{cantidad inicial de soluto A.}}$$

y siguiendo la nomenclatura establecida en la deducción anterior:

$$R = \frac{[A_o] V_o}{C_A^0 V_a} \quad [37]$$

como $C_A^O V_a = [A]_a \cdot V_a + [A]_o \cdot V_o$

$$[A]_o V_o = C_A^O V_a - [A]_a \cdot V_a \quad [38] \quad y$$

sustituyendo [38] en [37]

$$R = \frac{C_A^O - [A]_a}{C_A^O} \times 10^2 \quad [39]$$

Y sustituyendo [36] en [39], nos queda para el rendimiento al cabo de n extracciones:

$$R\% = \left(1 - \frac{1}{\left(1 + K_D \frac{V_o}{V_a} \right)^n} \right) \times 10^2 \quad [40]$$

y para el caso sencillo en que $n = 1$ y $V_o = V_a$:

$$R\% = \frac{K_D}{1 + K_D} \times 10^2$$

expresión que nos da el rendimiento de una extracción en función del coeficiente de reparto.

3.2.2.- La Extracción en Química Analítica -

La extracción Líquido - líquido, constituye uno de los principales métodos de separación en Química Analítica debido a su sencillez, eficacia y rapidez.

Frente a las separaciones clásicas por precipitación, el método de la extracción presenta indudables ventajas:

- 1.- Mayor rapidez: Suelen bastar unos minutos de agitación del embudo para alcanzar el equilibrio.
- 2.- Mayor limpieza y eficacia en la separación, ya que no suelen presentarse fenómenos secundarios análogos a los de absorción y coprecipitación que son típicos en las separaciones por precipitación.
- 3.- Mayor selectividad.
- 4.- Posibilidad de concentrar la sustancia a determinar en un volumen muy pequeño de fase orgánica (preconcentración), aumentando así la sensibilidad, hecho extraordinariamente importante en el análisis de trazas.
- 5.- Mayor versatilidad y posibilidad de acoplar técnicas instrumentales al análisis final, p.e. espectrofotometría de absorción, fluorimetría, polarografía, etc.

La extracción líquido - líquido se aplica también a la purificación - de reactivos químicos, materiales de semiconductores y separación de varios radionúclidos.

Por último, es importante señalar, que la extracción líquido - líquido, además de constituir un excelente medio de separación, puede aplicarse a la resolución de problemas teóricos, tales como la composición y estabilidad de los complejos metálicos. Esta cualidad es muy útil, especialmente en —

aquellos casos en que no es posible obtener resultados fiables por otros métodos.

En cuanto al principio general en que se basan estas separaciones analíticas por extracción con disolventes podemos decir que: las especies iónicas se disuelven preferentemente en disolventes polares (agua), por su carácter fundamentalmente polar (constante dieléctrica elevada), mientras que las especies covalentes (neutras electricamente), lo hacen preferentemente en disolventes no polares.

Aprovechando esta solubilidad diferencial y puesto que

$K_D = \frac{[A]_o}{[A]_a} = \frac{s_A^{org}}{s_A^{acuosa}}$, una especie dada A, pasará virtualmente a la fase orgánica si es muy soluble en dicha fase y poco en la acuosa. (s_A^{org} y s_A^{acuosa} , son las solubilidades de la sustancia A en la fase orgánica y acuosa respectivamente).

Así pues, para separar dos especies electricamente neutras, bastará alterar las condiciones de modo que una de ellas resulte cargada, mientras la otra permanece neutra, p.e., en mezclas de ácidos orgánicos de diferentes pKa modificando el pH para que uno se disocie y el otro no. El último se extraerá selectivamente en el disolvente orgánico, mientras el disociado quedará en la fase acuosa.

Inversamente, para separar dos iones será necesario hacer que uno resulte electricamente neutro: aquel que se desea extraer en la fase orgánica.

- Extracción de los iones metálicos -

Puesto que estas especies solvatadas, poseen en disolución acuosa -

carga eléctrica, es conveniente alterar su naturaleza para que se les pueda aplicar la ley general de reparto, convirtiendo una especie iónica en otra neutra que pueda ser extraída cuantitativamente en la fase orgánica.

Existen dos caminos fundamentales para conseguirlo:

- a) Formación de un complejo quelato neutro.
- b) Formación de asociaciones iónicas.

Posteriormente pasaremos a comentar el apartado a), ya que es el de mayor importancia actual para la determinación analítica de elementos traza, y es el utilizado en nuestro trabajo.

- Separación de cationes por formación de complejos quelatos -

Es sabido que en los compuestos quelatos el catión metálico se encuentra unido a la molécula orgánica mediante enlaces covalentes coordinados suministrados por pares electrónicos situados sobre átomos de N y de O principalmente, que originan ciclos donde el catión metálico se encuentra inmovilizado ó "atenazado" perdiendo parte de sus propiedades como catión metálico. - Así los quelatos son generalmente neutros y por ello poco solubles en agua y muy solubles en disolventes orgánicos (a menos que existan grupos solubilizantes, p.e. SO_3H en la molécula orgánica).

Los reactivos quelatantes utilizados en extracción deben contener dos o más átomos dadores en su molécula para formar anillos quelatos estables, y generalmente suelen estar presentes en grupos funcionales separados, aunque existen compuestos con los dos átomos dadores en un único grupo funcional (p.e. los grupos fosfato, selenito, carboxilato, etc.).

Entre estos reactivos, lo más empleados son los que pertenecen a algunos de los tipos que a continuación se mencionan:

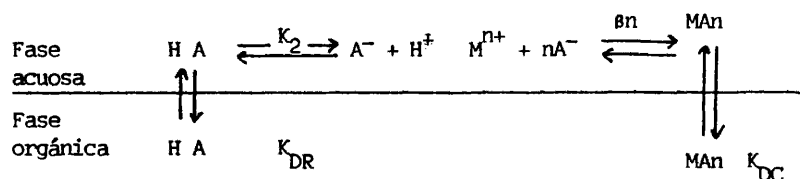
- a) Reactivos conteniendo el grupo OH^- y el grupo $=\text{O}$, siendo los más importantes dentro de esta categoría las β dicetonas que en su forma enólica, tienen un hidrógeno sustituible por un metal - (p.e.: acetilacetona, dibenzoilmetano, y tenoiltrifluorocetona.
- b) Reactivos conteniendo los agrupamientos $-\text{OH}$ y $\equiv\text{N}$:, entre los - que se encuentra β - Hidroxiquinoleina y derivados.
- c) Reactivos que contienen el grupo $-\text{OH}$ y el grupo $-\text{N}=\text{O}$: (nitroso), como el α - nitroso - β naftol.
- d) Reactivos que contienen el agrupamiento $=\text{NH}$ y $\equiv\text{N}$, cuyo repre-sentante más importante es la ditizona ó difenil tiocarbazona.
- e) Reactivos que contienen los grupos $-\text{SH}$ y $=\text{S}$: como el ditiocar-bamato y el xantato.

El tipo de orbitales que entran en juego en los enlaces con el - ión metálico, los fenómenos de resonancia que se presentan y la estructura espacial característica, hacen que estos compuestos sean muy estables y fuer- temente coloreados la mayor parte de las veces. Por esta razón, la misma es- pecie que se extrae puede luego determinarse cuantitativamente por una sen- cilla colorimetría.

Como se ha dicho, la extracción de quelatos metálicos puede apli- carse a la resolución de problemas teóricos, tales como determinación de la composición y estabilidad de los complejos formados.

La teoría básica relativa a este proceso, desarrollada por Irving y colaboradores (175) y posteriormente por Stary (79) y otros investigadores, es la siguiente:

Los equilibrios que tienen lugar en el proceso total de la extracción se pueden ilustrar por el esquema adjunto



Se considera el caso de un reactivo HA que en solución acuosa está en equilibrio con iones H^+ , iones H_2A^+ e iones A^- , y forma un complejo con el metal M.

El proceso consta de varios equilibrios que, junto con sus constantes se especifican a continuación:

$$1^\circ. \text{ Reparto del reactivo} \quad K_{DR} = \frac{[\text{HA}]_o}{[\text{HA}]_a} \quad [41]$$

$$2^\circ. \text{ Disociación del reactivo en fase acuosa.} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad [42]$$

$$3^\circ. \text{ Formación del quelato en fase acuosa.} \quad \beta n = \frac{[\text{MA}_n]}{[\text{M}^{n+}][\text{A}^-]^n} \quad [43]$$

$$42. \text{ Reparto del Complejo } K_{DC} = \frac{[MAN]_O}{[MAN]_a} \quad [44]$$

Se define el coeficiente de reparto condicional del metal D' , como la razón entre la cantidad de metal presente en fase orgánica y la presente en fase acuosa.

$$D' = \frac{\sum [M^{n+}]_O}{\sum [M^{n+}]_a} \quad [45]$$

si suponemos que la única forma del complejo metálico es MA_n (no hay reacciones secundarias), y es prácticamente insoluble en agua:

$$\sum [M^{n+}]_a = [MAN]_a + [M^{n+}]_a \quad y$$

$$\sum [M^{n+}]_O = [MAN]_O$$

entonces

$$D' = \frac{[MAN]_O}{[M^{n+}]_a} \quad [46]$$

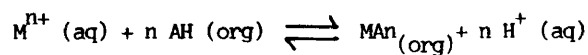
Ahora bien, teniendo en cuenta las expresiones [41],[42],[43] y [44]:

$$\begin{aligned} [MAN]_O &= K_{DC} [MAN]_a = K_{DC} \cdot \beta_n [M^{n+}]_a [A^-]_a^n = \\ &= K_{DC} \cdot \beta_n [M^{n+}]_a \frac{K_2^n [AH]_a^n}{[H^+]_a^n} = K_{DC} \cdot \beta_n \cdot K_2^n \cdot \frac{[AH]_O^n}{K_{DR}^n} \cdot \\ &\cdot \frac{[M^{n+}]_a}{[H^+]_a^n} = \frac{K_{DC} \cdot \beta_n \cdot K_2^n}{K_{DR}^n} \cdot \frac{[AH]_O^n [M^{n+}]_a}{[H^+]_a^n} \end{aligned} \quad [47]$$

Sustituyendo la expresión [47] en [46] nos queda:

$$D' = \frac{K_{DC} \cdot \theta n \cdot K_2^n}{K_{DR}^n} \cdot \frac{[AH]_o^n}{[H^+]_a^n} \quad [48]$$

La reacción global del proceso de extracción, ya que el reactivo - HA y el complejo MA_n son muy poco solubles en agua, puede expresarse de la siguiente forma:



La constante de equilibrio correspondiente se denomina K_{ext} .

$$K_{ext} = \frac{[MAn]_o [H^+]_a^n}{[M^{n+}]_a [AH]_o^n} \quad [49]$$

$$\text{y como } D' = \frac{K_{DC} \cdot \theta n \cdot K_2^n}{K_{DC}^n} \cdot \frac{[AH]_o^n}{[H^+]_a^n} = \frac{[MAn]_o}{[M^{n+}]_a} \quad [50]$$

$$\text{resulta : } K_{ext} = \frac{K_{DC} \cdot \theta n \cdot K_2^n}{K_{DR}^n} \quad [51]$$

por lo que la ecuación [48] puede expresarse de la forma:

$$D' = K_{\text{ext}} \cdot \frac{[AH]_o^n}{[H^+]_a^n} \quad [52]$$

y tomando logaritmos:

$$\log D' = \log K_{\text{ext}} + n \log [AH]_o + n \text{ pH} \quad [53]$$

Por diferenciación de la ecuación [52] se obtiene:

$$\left(\frac{\partial \log D'}{\partial \text{pH } [HA]_o} \right) = \frac{\partial \log D'}{\partial \log [HA]_o \text{ pH}} = n$$

Por tanto, representando $\log D'$ frente a $\log [HA]_o$ o, manteniendo el pH constante, se obtendrá una recta cuya pendiente será n y de cuya ordenada en el origen se podrá obtener la constante de extracción.

Del mismo modo, al representar $\log D'$ frente al $\log \text{pH}$, manteniendo constante $[HA]_o$, se obtendrá una recta de pendiente n .

Es conveniente señalar que el término $[HA]_o$ se refiere explícitamente al exceso de reactivo presente en la fase orgánica en equilibrio y será igual a la concentración total de reactivo empleada, siempre que la cantidad de complejo extraída sea muy pequeña en comparación con el reactivo puesto y siempre que el pH sea adecuado para que $D'R$ sea muy grande, es decir, que el reactivo no se pase apreciablemente a la fase acuosa.

La ecuación [53], seguida por muchos sistemas de interés analítico,

se refiere lógicamente a las condiciones de equilibrio y predice que la relación ó coeficiente aparente de reparto del metal, es proporcional a la potencia n (siendo $n = n^\circ$ de moles de ligando por mol de metal en el quelato), de la concentración de reactivo en la fase orgánica e inversamente proporcional a $[H^+]^n$. Es decir, predice que la extracción efectiva del metal aumentará de un modo continuo a medida que se aumente la concentración del reactivo y la alcalinidad.

Existen limitaciones serias a dicha ecuación ya que presupone que no existen reacciones secundarias en la fase acuosa. Para un tratamiento riguroso es preciso introducir el concepto de constantes condicionales que tengan en cuenta la presencia de tales reacciones secundarias p.e. hidrólisis del catión, enmascaramiento por complejantes auxiliares, etc. sin embargo, si se seleccionan adecuadamente las condiciones experimentales: rango restringido de pH, donde $\log D = f(\text{pH})$ es una línea recta, ausencia de enmascarantes, etc., la ecuación [53] se cumple perfectamente a pesar de su sencillez y es utilísima para numerosas predicciones y cálculos de extracción.

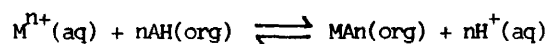
La escuela sueca, encabezada por Sillén y Dyrssen (176), ha desarrollado métodos de cálculo para la determinación de la constante de estabilidad del complejo neutro extraído en la fase orgánica. Connik y colaboradores (177) aplicaron la extracción líquido - líquido al estudio de la formación competitiva de complejos con dos ligandos, A y L, de los cuales uno es extraíble en fase orgánica, mientras que el otro no lo es.

A parte del libro clásico de Rossotti y Rossotti (178), hay un tratamiento general, en el cual se incluyen todas las posibles reacciones que pueden tener lugar hasta que se establece el equilibrio de extracción. Dicho tratamiento pertenece a Guillaumont y colaboradores (179), que establecen las relaciones fundamentales que permiten deducir la composición de los complejos que se encuentran tanto en fase orgánica como en fase acuosa, así como

calcular las constantes de extracción y formación de dichos complejos.

Para determinar la constante de extracción en cualquier disolvente orgánico, de un determinado complejo formado, se puede aplicar el método de Dyrsen y colaboradores (180), que se expone a continuación.

La reacción global del proceso de extracción, puede expresarse, como se vió anteriormente, de la siguiente forma:



regido por la constante de extracción K_{ext} .

Sustituyendo K_{DR} y K_2 por sus valores de [41] y [42] en [48], se obtiene

$$D' = [A^-]^n \beta n K_c \quad [54]$$

tomando logaritmos resulta.

$$\log D' = \log(\beta n K_{DC}) + n \log[A^-] \quad [55]$$

Por otra parte de las ecuaciones [41] y [42] se obtiene:

$$-\log [A^-] = -\log [HA]_0 + \log [H^+] + pk_2 + \log K_{DR} \quad [56]$$

tomando logaritmos en la expresión [51] resulta:

$$\log K_{ext} = \log(\beta n K_{DC}) - n(pk_2 + \log K_{DR}) \quad [57]$$

dividiendo toda la expresión por n y sustituyendo $\log (n K_{DC})$ por su valor en (55), queda:

$$\frac{1}{n} \log K_{ext} = \frac{1}{n} \log D' - \log [A^-] - (pK_2 + \log K_{DR}) \quad [58]$$

Expresión que nos permite calcular K_{ext} , si se conoce pK_2 y K_{DR} .

B. II.- DETERMINACION EXTRACTIVO ESPECTROFOTO-
METRICA DE Nb(V) CON 5-7 DIBROMO-8-HI-
DROXIQUINOLEINA.

II.1.- ESTUDIOS PRELIMINARES.

Según los trabajos de Berg (181), los derivados dihalogenados de la oxina en posición 5-7 muestran una mayor selectividad en sus reacciones, debido a la exaltación del carácter ácido de la molécula orgánica por la introducción de radicales negativos en el núcleo de la oxina. Es decir, los derivados dihalogenados de la oxina podrían formar complejos estables con Niobio en soluciones más ácidas, mejorando de este modo la baja selectividad de la oxina como reactivo analítico.

En estudios llevados a cabo anteriormente (3), se realizaron los espectros visible-ultravioleta de los complejos Hal_2 oxinato de Niobio, (siendo $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br} \text{ ó } \text{I}$, cuya estructura se encuentra representada en la figura 1), observándose que los máximos de absorbancia para cada complejo, se desplazan hacia longitudes de onda más largas en el orden: oxinato < dicloroxinato < <lorobromoxinato < dibromoxinato < cloroyodoxinato < diyodoxinato, desde 380 a 405 nm aproximadamente. Es decir, se produce un desplazamiento de la λ de máxima absorción (longitud de onda de trabajo) hacia la zona del visible — permitiendo una mejor respuesta del aparato de medida (lejos del límite mínimo de la emisión de la lámpara).

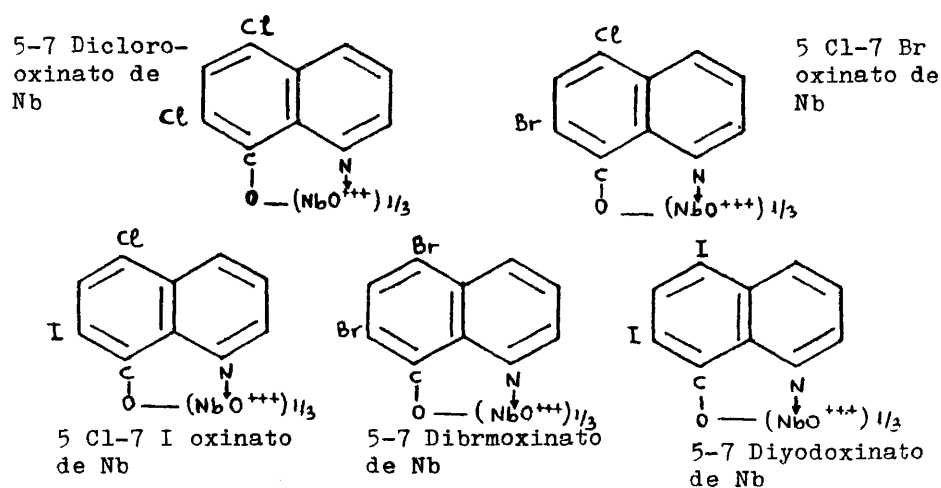
El estudio de tales reactivos en la determinación extractivo-espectrofotométrica del Niobio desde medio de ácido tartárico (2), demostró que con la 5-7 Dicloroxina, se alcanzaba la relación de distribución del Nb (V) entre la solución acuosa de tartrato y el Cl_3CH , más favorable en las condiciones experimentales y se puso a punto un método de determinación de Nb con dicho reactivo.

La secuencia de los coeficientes de extinción molar de los correspondientes complejos de Nb con oxina y sus derivados, después de disolver

en cloroformo los correspondientes precipitados purificados era: oxinato < dicloroxinato < dibromoxinato < diyodoxinato. Sin embargo, se comprobó que el espectro del extracto orgánico de Nb(V) con 5-7 diyodoxina no presentaba máximo de absorbancia en la zona de 400 - 410 nm al extraer a pH 4 - 10 (indicando la no extracción del metal).

Puesto que la determinación de Nb(V) con 5-7 Dicloroxina ha sido ya descrita (182), se inició el estudio de la determinación de Niobio desde ácido tartárico por espectrofotometría extractiva con 5-7 Dibromoxina, con objeto de comparar las características analíticas de los distintos reactivos para la determinación espectrofotométrica del Niobio.

FIGURA 1.



II.2.- ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES OPTIMAS.

2.1.- Características espectrales.

El Nb(V) forma con la 5-7 Dibromoxina, un complejo de coloración anrilla, extraible en cloroformo desde medio sulfúrico 2,25 M.

En la figura 2, presentamos los espectros de absorción, en la zona - de 350 a 700 nm, correspondientes a las disoluciones clorofórmicas del complejo extraído frente a cloroformo (a), del blanco frente a cloroformo, extraído en las mismas condiciones (b) y del complejo frente a blanco análogo (c). Las extracciones se realizaron según las condiciones del procedimiento espectrofotométrico general.

Procedimiento espectrofotométrico general:

En embudos de decantación de 100 ml se introducen x ml de la solución diluida de Nb(V) conteniendo 10 ppm del elemento en ácido tartárico al 4%, 10 - x ml de la solución de ácido tartárico al 4% y 10 ml de ácido sulfúrico 4,5 M (asegurándose así una concentración final de la fase acuosa 2,25 M en H_2SO_4 y 2% en ácido tartárico).

A continuación se añaden 10 ml de solución de 5-7 Dibromoxina al 1% en Cl_3CH , favoreciendo el paso de reactivo a la fase acuosa mediante agitación suave, pasando después a una agitación manual más fuerte durante 10 minutos para extraer el Niobio. Trás la separación de fases, se mide la absorbancia de la fase orgánica, previamente desecada sobre papel de filtro Whatman nº 1, a 403 nm frente a blanco análogo (sin Niobio).

En la figura 2, se observa, que el máximo de absorbancia del complejo extraído se encuentra a 403 nm, longitud de onda a la cual el blanco de reactivo (exento de Niobio), no presenta ninguna absorción. Dicha longitud de onda, será la empleada sistemáticamente en experiencias posteriores.

A idénticos resultados llegamos realizando el barrido de longitudes de onda entre 400 y 500 nm, punto a punto, en un espectrofotómetro Beckman D.U., más preciso que el Espectrofotómetro Beckman DK-2A de barrido, midiendo las absorbancias de los extractos clorofórmicos, del dibromoxinato de

Nb y de su blanco análogo frente a cloroformo.

Los resultados obtenidos, se recogen en la tabla I.

TABLA I

longitud de onda (nm)	Absorbancia Complejo	Absorbancia Blanco	Δ Abs
400	0,730	0,045	0,685
402	0,730	0,045	0,685
403	0,730	0,043	0,687
404	0,725	0,042	0,683
406	0,720	0,040	0,680
408	0,710	0,038	0,672
410	0,700	0,037	0,663
420	0,600	0,037	0,563
430	0,450	0,035	0,415
440	0,300	0,025	0,275
450	0,175	0,025	0,150
460	0,090	0,020	0,070
470	0,035	0,018	0,017
480	0,022	0,015	0,007
490	0,010	0,010	—
500	0,015	0,015	—

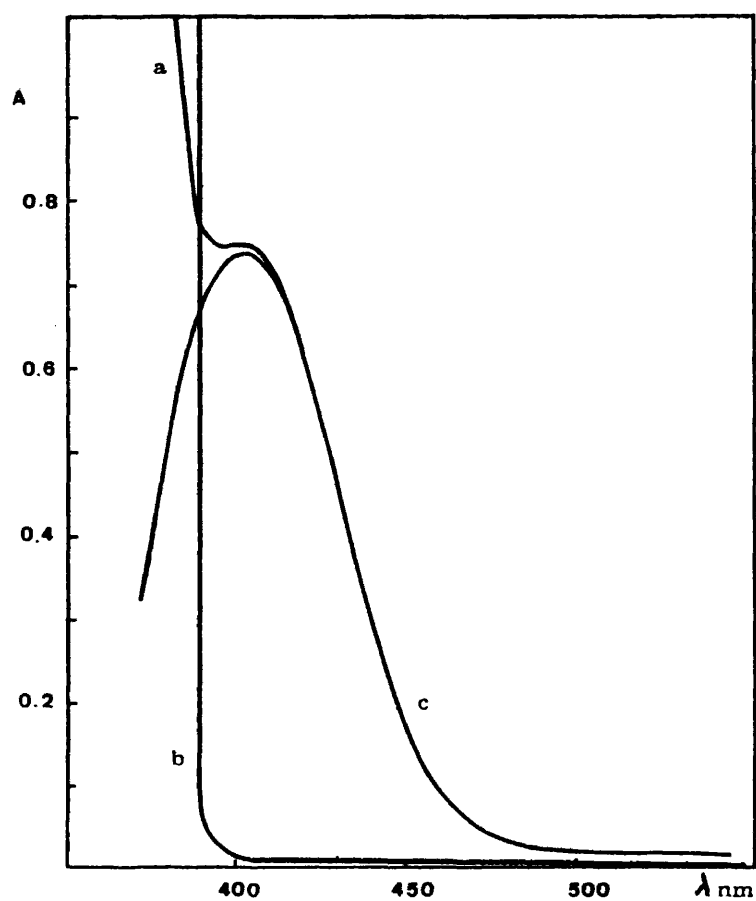


FIGURA 2

2.2.- Estudio de la acidez del medio.

En estudios previos sobre la extracción de Nb(V) por la 5-7 Dibromoxina disuelta en cloroformo a diferentes valores de pH, se obtuvo que cuán to más ácido es el medio, es decir, a pH más bajos, se obtiene una mayor - diferencia de absorbancia entre el complejo y el blanco, lo que implicaría una mayor extracción del dibromoxinato de Niobio en esas condiciones.

Por esta causa se ensayó el límite máximo de acidez que permite extraer el metal con este reactivo. En este estudio se emplearon dos ácidos - minerales formadores de complejos con el Niobio: H_2SO_4 y HCl.

El procedimiento operatorio seguido fué el siguiente: En cada embudo de separación se introducen 2 ml de solución de Nb(V), de 10ppm, en tartárico al 4%. Se añaden 8 ml de ácido tartárico al 4% y finalmente cantidades - variables de los referidos ácidos (de la concentración correspondiente en cada caso), y ajustando el volumen final de la fase acuosa a 20 ml con agua bidestilada.

A continuación se añaden 10 ml de solución de 5-7 Dibromoxina al 1% en Cl_3CH agitándose manualmente durante 10 minutos. Trás la separación de - fases, se secan sobre SO_4Na_2 y se mide la absorbancia de los mismos frente a cloroformo a 403 nm. Los blancos se realizan siguiendo un procedimiento - análogo, en ausencia de Nb.

Los resultados obtenidos para los dos ácidos ensayados, se encuentran en la tabla II.

TABLA II

Estudio de la acidez del medio.

M en HCl	Absb	Abs _T	Δ Abs
1	0,054	0,304	0,250
2	0,225	0,507	0,282
3	0,368	0,640	0,272
4	0,394	0,550	0,161
6	0,720	0,657	—

M en H ₂ SO ₄	Absb	Abs _T	Δ Abs
0,5	0,050	0,217	0,167
1	0,064	0,287	0,223
2	0,022	0,288	0,266
2,5	0,049	0,318	0,269
3	0,028	0,281	0,253
3,5	0,022	0,161	0,139
4	0,020	0,040	0,020

Como se observa en dicha tabla, las mejores condiciones de extracción se obtienen para concentración 2-2,5 M en los ácidos. Sin embargo, en los ensayos posteriores se seleccionó el ácido sulfúrico como medio más — apropiado para la determinación espectrofotométrica de Nb, ya que la absorbancia de los correspondientes blancos desde HCl es notablemente superior a la obtenida utilizando sulfúrico para fijar la acidez del medio.

2.3.- Elección del disolvente orgánico.

Se ensayaron seis disolventes orgánicos, de diferente constante dieléctrica, como medios de extracción del complejo $\text{NbO}(\text{Br}_2\text{Ox})_3$.

Después de someter 25 μg de Nb(V) al procedimiento espectrofotométrico general, se midieron las absorbancias de los correspondientes extractos orgánicos, tanto de los dibromoxinatos como de los blancos de reactivos, exentos de Nb.

Los resultados obtenidos a 403 nm, se encuentran en la tabla III.

TABLA III

Elección del disolvente orgánico.

Disolvente	cte dieléctrica	Abs _T	Abs _B	Δ Abs
Cl_3CH	4,8	0,375	0,070	0,305
Cl_4C	2,2	0,270	0,010	0,260
Ciclohexano	2,0	0,022	0,000	0,022
Benceno	2,3	0,310	0,015	0,295
Tolmeno	2,4	0,295	0,012	0,283
n-butanol	17,1	> 2	> 2	—

A la vista de los resultados obtenidos, elegimos el cloroformo (Cl_3CH), como disolvente para la determinación extractivo-espectrofotométrica del metal, porque además de ofrecer la posibilidad de determinar Nb con una mayor sensibilidad frente a los otros di-

solventes, presenta la ventaja de ser más denso que el agua, lo que facilita la separación del extracto orgánico utilizando embudos de decantación.

2.4.- Estudio del orden de adición de reactivos y del volumen total de fase acuosa.

Para realizar este estudio, se llevó a cabo la extracción y determinación espectrofotométrica de 25 µg de Nb (y blancos análogos) de tres formas diferentes: 1ª Extrayendo el Nb(V) que se encontraba en medio tartárico al 2% y H_2SO_4 2,25 M en un volumen total de fase acuosa de 20 ml, con 10 ml de 5 - 7 Dibromoxina al 1% disuelta en cloroformo.

2ª Utilizando el mismo volumen en fase acuosa (20 ml), añadir 0,1 gr de 5 - 7 Dibromoxina disuelta en 10 ml de ácido sulfúrico 4,5 M — (concentración final de ácido sulfúrico: 2,25 M), permitiendo la formación del dibromoxinato de Nb en fase acuosa, para después extraerlo a fase orgánica mediante agitación con 10 ml de cloroformo puro.

3ª Manteniendo las concentraciones finales de ácido tartárico y sulfúrico en los mismos valores, pero fijando el volumen total de fase acuosa en 30 ml, se realizó la extracción del dibromoxinato de Nb como en el segundo caso.

Para cada una de las tres experiencias se realizó un blanco análogo exento de Niobio.

Las medidas de absorbancia de cada uno de los extractos orgánicos se realizaron a 403 nm y en los tres casos se obtuvo la misma diferencia de absorbancia entre el complejo extraído y su blanco análogo.

Los resultados se encuentran en la tabla IV, y demuestran la mínima influencia de los factores estudiados sobre la extracción del Nb(V).

Para ensayos posteriores se eligió el orden de adición de la primera experiencia, trabajando con 20 ml de fase acuosa y extrayendo con 10 mls de disolución al 1% de 5 - 7 Dibromoxina en cloroformo.

TABLA IV

Estudio del orden de adición.

Tipo de Experiencia	Abs _T	Abs _B	Δ Abs
PRIMERA	0,360	0,070	0,290
SEGUNDA	0,335	0,040	0,295
TERCERA	0,340	0,050	0,290

2.5.- Influencia del tiempo de agitación y estabilidad del color.

En las condiciones indicadas en el procedimiento espectrofotométrico general, (apartado II.2.1.), se estudió la influencia del tiempo de agitación sobre el % de extracción de 50 µg de Nb(V). Los resultados obtenidos con agitación manual se recogen en la tabla V.

TABLA V

Estudio del tiempo de agitación

Tiempo de agitación	Abs _B	Abs _T	Δ Abs
3 minutos	0,070	0,617	0,547
5 "	0,027	0,670	0,643
7 "	0,055	0,710	0,655
8 "	0,032	0,710	0,678
10 "	0,022	0,730	0,708
12 "	0,020	0,715	0,695
14 "	0,015	0,730	0,715

Los resultados muestran que la velocidad de extracción es buena y bastan 10 minutos de agitación manual para conseguir absorbancia constante. Con agitación mecánica, llegamos a obtener absorbancia constante después de - tener en contacto durante 30 minutos, con agitación moderada, las fases acuosa y orgánica.

La intensidad del color del extracto orgánico, se mantuvo sensiblemente constante en el intervalo de 24 horas ensayado, como lo demuestran los datos obtenidos que se recogen en la tabla VI.

TABLA VI

Estudio de la estabilidad del complejo

Tiempo	Abs _B	Abs _T	Δ Abs
0 minutos	0,025	0,730	0,705
30 "	0,025	0,730	0,705
40 "	0,023	0,728	0,705
1 hora	0,024	0,730	0,706
1 hora 30 minutos	0,024	0,730	0,706
2 horas 30 minutos	0,025	0,730	0,705
6 horas	0,024	0,740	0,716
7 horas	0,025	0,750	0,725
8 horas	0,027	0,760	0,733
9 horas	0,027	0,760	0,733
10 horas	0,026	0,760	0,734
24 horas	0,028	0,760	0,732

El ligero aumento que experimenta la absorbancia a partir de las 7 horas, puede atribuirse a una pequeña concentración del extracto orgánico por evaporación parcial de cloroformo.

2.6.- Efecto del exceso de reactivo.

La influencia de la concentración de 5 - 7 Dibromoxina en la fase clorofórmica, se estableció operando con disoluciones que contenían 50 µg de Nb(V)

y llevando a cabo una única extracción. Las absorbancias medidas a 403 nm se representan en la Figura 3, en función del tanto por ciento de reactivo en Cl_3CH . Elegimos una concentración del 1%, que asegura una constancia clara en la extracción del Nb(V).

2.7.- Desecado de la fase orgánica.

En las primeras experiencias, y tras la separación de las fases — acuosa y orgánica, se recogía la capa clorofórmica sobre un pequeño erlenmeyer que contenía aproximadamente 1 gramo de Na_2SO_4 anhidrido para desecar — las gotículas de agua dispersas en el Cl_3CH , de acuerdo con el procedimiento recomendado en (2).

Sin embargo, al desecar la fase clorofórmica haciéndola pasar a través de papel de filtro Whatman nº 1 introducido cuidadosamente en el vástago del embudo, se comprobó que se obtenían idénticos resultados. Es decir, en la extracción desde H_2SO_4 , es necesario el empleo del Na_2SO_4 para desecar — irremplazable al extraer desde HCl (182).

Elegimos el procedimiento de secado con papel de filtro, que evita pesar diariamente una serie de gramos de Na_2SO_4 anhidro y supone un considerable ahorro de tiempo en la determinación espectrofotométrica final del elemento.

II.3.- CARACTERISTICAS ANALITICAS DE LA REACCION COLOREADA.

3.1.- Curva de calibrado: Cumplimiento de la ley de Beer: Sensibilidad y — Precisión.

Para establecer la ley de Beer, se llevó a cabo la extracción de can

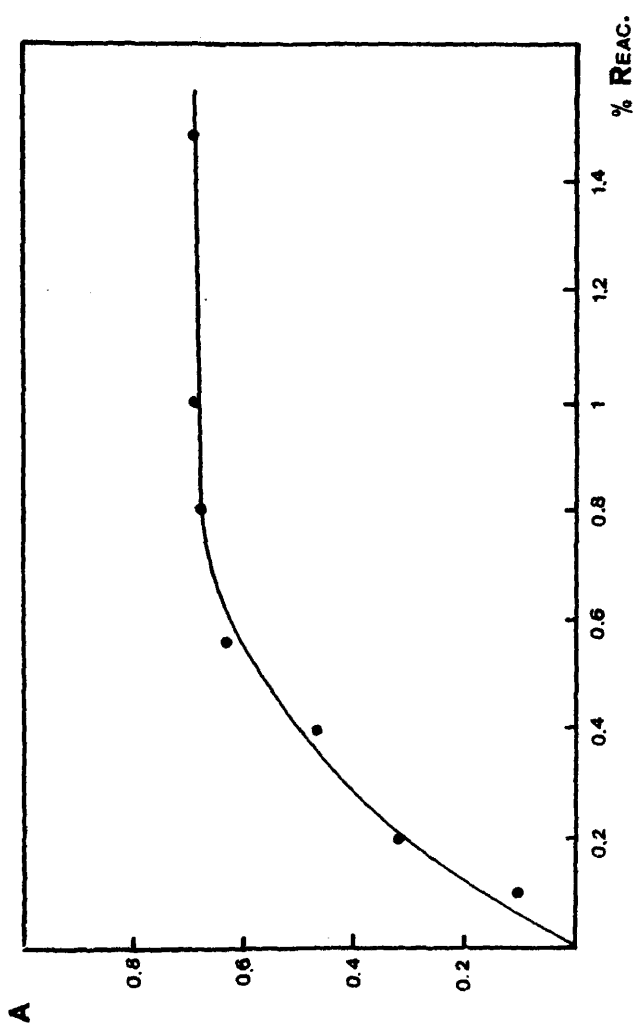


FIGURA 3

tidades variables de Nb(V) (entre 10 y 100 μg totales) siguiendo el procedimiento espectrofotométrico general, citado en la página 93.

Los resultados obtenidos demuestran que en el rango de concentraciones 1 - 10 ppm de Nb V, se obtiene una relación lineal entre la absorbancia medida y la concentración del metal en solución (Figura 4).

La sensibilidad de la determinación expresada en términos del coeficiente de extinción molar fué de $\epsilon = (1,30 \pm 0,02) \cdot 10^4 \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

La precisión, expresada en términos de la desviación típica relativa, fué de $\pm 1,3\%$ para once determinaciones análogas de un volumen en solución patrón de Nb(V) que contenía 50 μg totales del metal.

La representación gráfica de Ringbom ($100 - \% T$) en función de $\log C$, proporciona el intervalo de concentración de mínimo error en la determinación espectrofotométrica junto con la cuantía de dicho error.

Realizando dicha representación (Figura 5), obtenemos que el intervalo de la concentración de máxima precisión, corresponde al tramo lineal de la sigmoide, comprendido entre 10 y 70 μg s totales de Nb(V), (a extraer en los 10 mls de Cl_3CH).

3.2.- Estudio de interferencias.

Como posibles elementos interferentes se eligieron fundamentalmente, los más comunmente asociados al Nb en aceros y aleaciones.

El efecto de la presencia de estos elementos en la determinación espectrofotométrica de Nb(V) con 5 - 7 Dibromoxina, se controló mediante com-

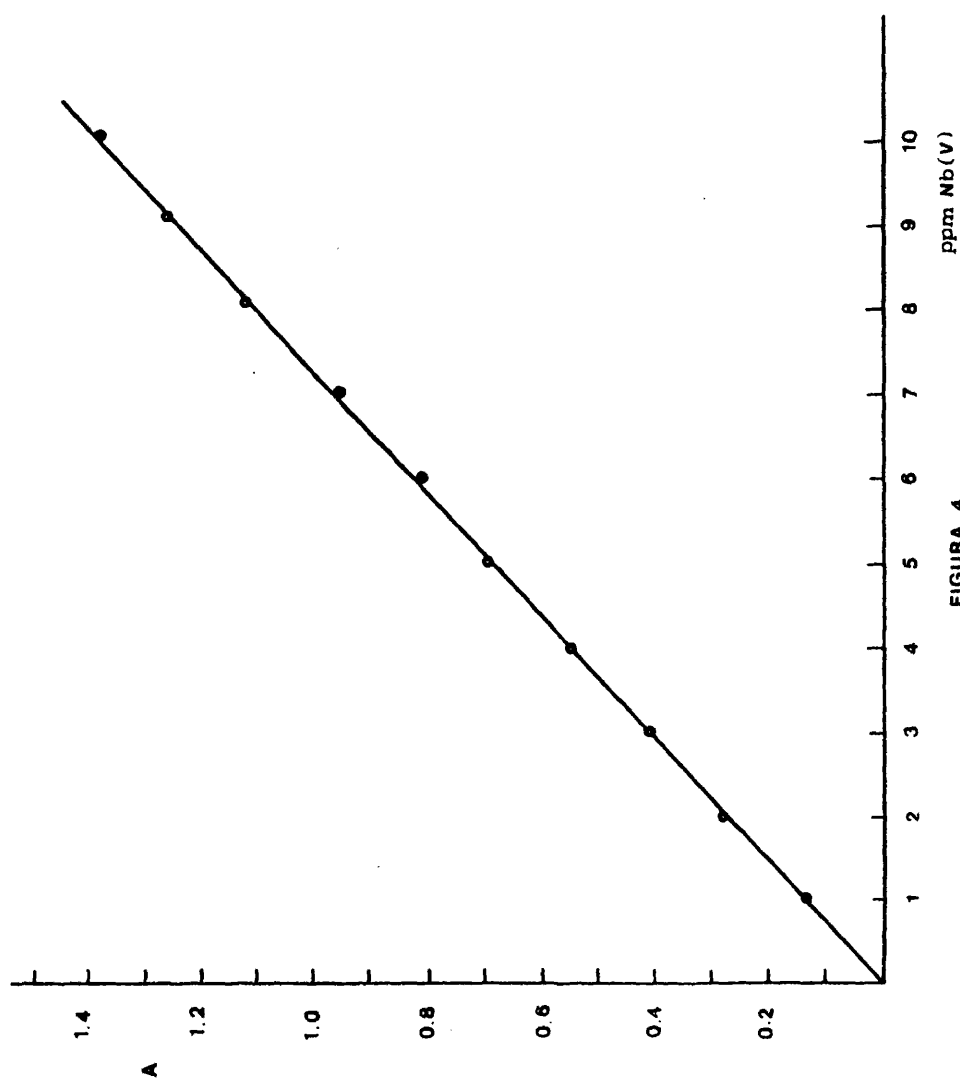
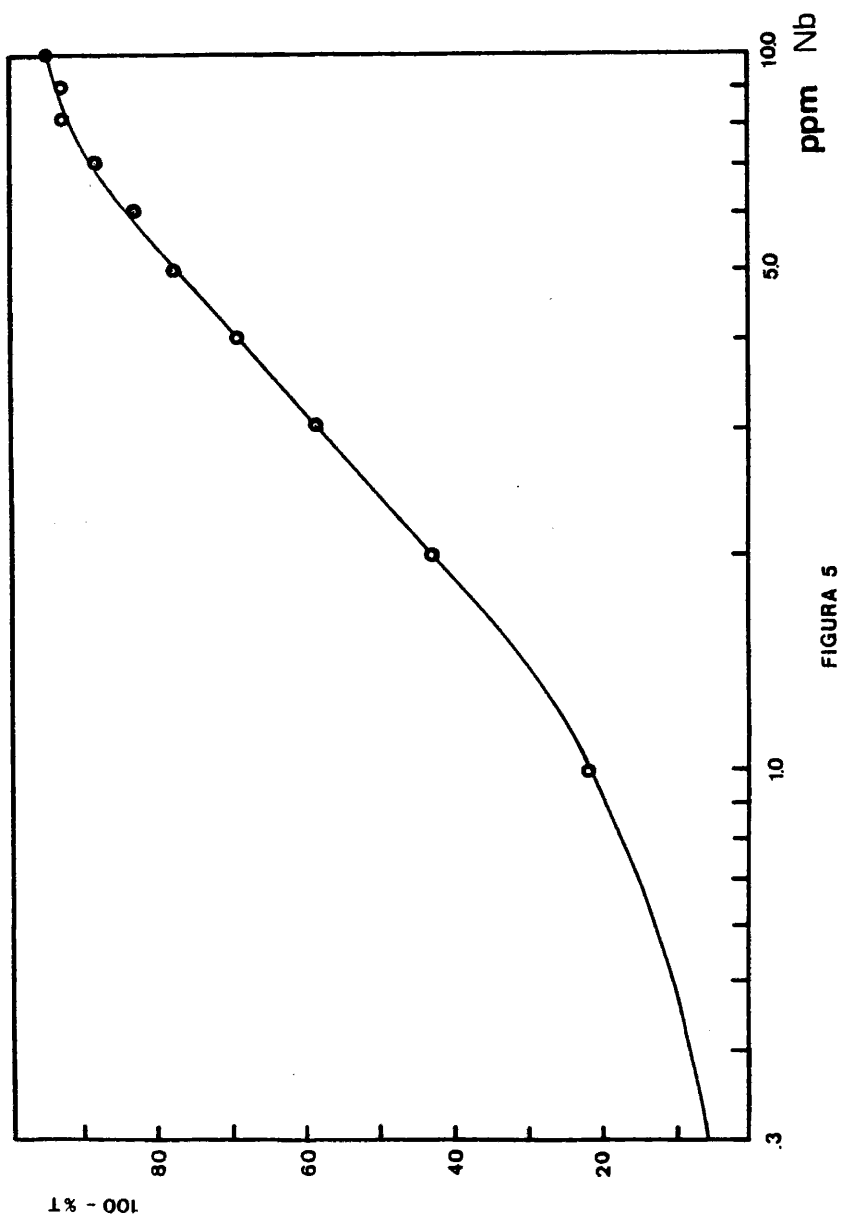


FIGURA 4



paración de la absorbancia característica de una determinada cantidad de - Nb patrón (referencia) (50 μg) y la correspondiente a la misma cantidad de Nb(V) en presencia del elemento interferente, siguiendo el procedimiento - espectrofotométrico que se propone. Los elementos interferentes elegidos - fueron: Cr(III), Ti(IV), Al(III), Co(II), As(III), Sb(III), Sb(V), Ni(II), Mn(II), Si(IV), Fe(III), Fe(II), Cu(II), Ta(V), Mo(VI), entre los cationes y aquellos agentes complejantes de Nb(V) más comunes como tartárico, EDTA, Po_4^{3-} , etc.

Se ha seguido el criterio de Kirkbright (183), para determinar el - nivel de error máximo permisible, es decir, no se considera interferencia a la sustancia que produce una variación menor que el doble de la desviación típica de la absorbancia de soluciones exentas de ellas.

Los resultados obtenidos se discuten brevemente a continuación para cada caso.

CROMO: Se utilizó una solución conteniendo 2000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Cr(III) — preparada a partir de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. El estudio realizado demostró que el Cr(III) no interfiere en la determinación de Nb(V) hasta una concentración del orden de cien veces la de Nb, máxima ensayada.

TITANIO: La solución de Ti(IV) de 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ se preparó a partir de TiO_2 , fundido con piro sulfato potásico en crisol de platino. El fundido - se lixivia con ácido sulfúrico quedando la concentración final en dicho - ácido, 3,6M. Este elemento se estudió en relaciones en peso con respecto - al Niobio, de 1:5, 1:10 y 1:20, encontrando que hasta diez veces la concentración de Nb, no supone interferencia, mientras que para relaciones en peso Nb:Ti de 1:20, el error cometido en la determinación de 50 μg de Nb(V) es aproximadamente un 8%.

ALUMINIO: Se preparó una disolución de Al(III) de 2000µg/ml a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y se ensayó el efecto que produce este elemento cuando se encuentra en una relación en peso 1:100 sobre el Nb. La sensibilidad de la determinación no se ve afectada por este elemento cuando se encuentra en esa concentración (máxima ensayada).

COBALTO: La disolución de Co(II) se preparó a partir de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, y el efecto de este elemento se probó para un exceso de 100 veces la concentración de Niobio.

Los resultados mostraron que este elemento no se extrae en las condiciones del procedimiento espectrofotométrico general de determinación de Nb(V), y por tanto no interfiere.

ARSENICO: Se preparó una disolución de 2.000 µg/ml de As(III) obtenida a partir de As_2O_3 , disuelto en NaOH 1M. Para una concentración de As cien veces superior a la de Niobio, se observó que el error producido en la determinación de dicho elemento era del orden de dos veces la desviación típica relativa, por lo que podemos afirmar que la relación máxima de As tolerable en la determinación espectrofotométrica de Nb(V) es de 1:100.

ANTIMONIO: La disolución de 2000 µg/ml de Sb(III) se preparó a partir de Sb_2O_3 en H_2SO_4 6,5N y 8% en ácido tártrico, y la de Sb(V) se preparó a partir de SbCl_5 en HCl 2N.

Tanto el Sb(III) como el Sb(V) se ensayaron en proporciones en peso con respecto al Niobio, de 1:10; 1:50 y 1:100, observándose en todos los casos un error inferior a $\pm 2\%$.

NIQUEL: Se parte de una solución acuosa de Ni(II), de 2000 $\mu\text{g/ml}$, - preparada a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Su posible interferencia se estudió para unas relaciones en peso Nb-Ni, de 1:10; 1:100, comprobándose que el Ni(II) no supone interferencia incluso para un exceso de 100 veces la concentración de Nb (máximo exceso ensayado).

MANGANESO: Se preparó una disolución de Mn(II) de 500 ppm a partir de $\text{Mn}(\text{SO}_4)$. Los estudios realizados demostraron que cuando el Mn(II) se encuentra en una relación en peso de 1:10 con respecto al Nb(V), no se produce alteración sensible en la determinación espectrofotométrica de este elemento con 5 - 7 Dibromoxina, siendo el error producido de aproximadamente un 4% para relaciones en peso de 1:20.

SILICIO: Se preparó una disolución de Si(IV) de 100 $\mu\text{g/ml}$ a partir de gel de sílice con un contenido en yeso (CaSO_4) del 13%. Los resultados obtenidos demuestran que cuando el Si(IV) está presente en relaciones en peso Nb:Si 1:0,5; 1:1; y 1:2, no supone interferencia ninguna en la determinación de Nb(V) con 5 - 7 Dibromoxina. No se ensayaron cantidades mayores de Si(IV), ya que generalmente este elemento no se suele encontrar presente en concentraciones superiores a las citadas, tanto en los aceros como en las aleaciones.

HIERRO: Se estudió el efecto del Fe(II) y del Fe(III). La disolución de Fe (III) se preparó a partir de $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2 \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y las experiencias demostraron que el dibromoxinato de Fe(III), de color verdoso oscuro se extrae junto con el Nb(V) en las condiciones de trabajo, produciéndose incrementos sensibles de la absorbancia correspondiente a 50 μg de Nb(V) incluso cuando se adicionaban cantidades de Fe(III) en proporciones Nb:Elemento 1:1.

La disolución de Fe (II) de 2000 µg/ml, se preparó a partir de la sal $(\text{SO}_4)_2 \text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Para estudiar el efecto que ejerce el Fe (II) sobre la determinación de Nb(V), se sometieron al procedimiento espectrofotométrico general, cantidades crecientes de Nb(V), de forma que la relación en peso Nb:Fe(II) variara desde proporciones 1:200 a 1:1000, obteniéndose en todos los casos la misma relación lineal entre la absorbancia y la concentración que en la línea de calibrado. Por lo tanto, el Fe (II), no molesta en la determinación espectrofotométrica de Nb según el método propuesto. Así pues, la interferencia producida por el Fe(III), se podría eliminar mediante reducción del Hierro a su estado de valencia +2, utilizando reductores adecuados, (el Nb (V) difícilmente se reduce a Nb (III) salvo en condiciones muy drásticas (183a)).

COBRE: Se parte de una solución de Cu(II) preparada a partir de $\text{SO}_4 \text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Se estudió el efecto que la presencia de este elemento en proporción en peso 1:10 y 1:80 con respecto al Niobio producía en la determinación espectrofotométrica de este último, obteniéndose en ambos casos un aumento notable en la absorbancia correspondiente a 50 µg de Nb. En otras palabras, el dibromoxinato de Cu (II) se extrae en las condiciones del método propuesto e interfiere la determinación.

TANTALO: Se preparó una disolución de Ta(V) de 100 µg/ml mediante fusión ácida de Ta_2O_5 con $\text{S}_2\text{O}_8\text{K}_2$ en crisol de platino. Igual que en el caso del Nb(V), el fundido se lixivia con 100 ml de solución de ácido tartárico al 2%.

Los resultados obtenidos demostraron que la presencia de Tántalo(V) en proporción 1:1 respecto al Nb(V) produce un error positivo aproximado del 6% en la determinación espectrofotométrica de este último. Sin embargo,



para relaciones Nb:Ta inferiores a 1:0,5, el error es despreciable.

MOLIBDENO: Se preparó una disolución de Mo(VI) de 1000 µg/ml a partir de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ disuelto en agua. El Mo (VI) produce una de las interferencias más serias ya que incluso en proporción 1:1, se extrae Dibromoxinato de Mo (VI), con un máximo de absorbancia de 387 nm. (próximo al correspondiente máximo del Dibromoxinato de Niobio), y caracterizado por un alto valor de su coeficiente de extinción molar.

Efecto de algunos aniones. - Del estudio realizado sobre el efecto de los aniones más comúnmente utilizados como "complejantes auxiliares" y/o enmascarantes, podemos afirmar que el EDTA no produce interferencia para excesos de mil veces la cantidad de Nb (V), y cuando la proporción en peso Nb:EDTA es de 1:10.000, el error producido en la determinación de Nb(V) por el método propuesto es de 3%.

La interferencia debida a los fosfatos se estudió añadiendo cantidades crecientes de H_2NaPO_4 sólido desde proporciones 1:400 hasta 1:2000, no produciendo el anión PO_4^{3-} , en ningún caso ensayado, interferencia en la determinación de Nb(V).

El estudio del anión tartrato demostró que este anión, en elevada concentración llega a inhibir la extracción del complejo Nb-Dibromoxina, - ya que para concentraciones finales de ácido tartárico comprendidas entre el 4 - 8% , el error por defecto producido en la absorbancia correspondiente a 50 µg de Nb(V) es de aproximadamente - 4,5%.

La tabla VII resume estos estudios detallando los elementos ensayados junto con las proporciones máximas tolerables en la determinación de 50 µg totales de Nb (< 5 ppm del elemento en fase clorofórmica), ofrecien

do una visión de conjunto de la selectividad del método espectrofotométrico que se propone.

TABLA VII

Proporciones máximas de elementos interferentes tolerables en la determinación de 5 ppm de Nb.

Elemento	Estado	Relación en peso Nb : Metal
Cr (III)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	1 : 100
Ti (IV)	TiO_2	1 : 10
Al (III)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1 : 100
Co (II)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	1 : 100
As (III)	As_2O_3	1 : 100
Sb (III)	Sb_2O_3	1 : 100
Sb (V)	SbCl_5	1 : 100
Ni (II)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	1 : 100
Mn (II)	Mn SO_4	1 : 10
Si (IV)	SiO_2	1 : 2
Fe (III)	$(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Interfiere
Fe (II)	$(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1 : 1000
Cu (II)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Interfiere
Ta (V)	Ta_2O_5	1 : 0,5
Mo (VI)	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Interfiere
	EDTA	1 : 1000
PO_4^{3-}	H_2NaPO_4	1 : 2000

- 114 -

Como puede verse, las interferencias realmente serias provienen — del Cu (II) y del Mo (VI), ya que el efecto del Fe (III) puede eliminarse, en principio, sin más que reducirlo a Fe (II).

El Ta se tolera solamente en pequeñas cantidades respecto al Nb.

115

B.III.- DETERMINACION EXTRACTIVO-ESPECTROFO-
TOMETRICA DE Mo(VI) CON 5-7 DIBROMO-
-8-HIDROXIQUINOLEINA.

115

III.1.- INTRODUCCION.

El reactivo 8-Hidroxiquinoleina u oxina, se ha utilizado en la determinación gravimétrica y volumétrica de Molibdeno (184), y siendo un excelente reactivo orgánico de extracción para numerosos metales, también se han descrito diversos métodos de extracción de Mo(VI) por el citado reactivo. Así, dicha extracción se ha llevado a cabo tanto en cloroformo desde un pH próximo a 1 (79), como en butanol desde un pH cercano a 5 (185).

Asimismo se han utilizado algunos derivados dihalogenados de la oxina para la determinación colorimétrica de Mo(VI) previa separación cromatográfica de otros elementos (160).

En nuestro estudio de la determinación de Nb(V) por extracción en cloroformo de su complejo con 5-7 Dibromoxina, se observó que el Mo(VI) era extraído por dicho reactivo incluso en condiciones más drásticas (H_2SO_4 5M). Por otra parte el extracto clorofórmico Mo(VI)-Dibromoxina, muestra un máximo de absorbancia a 387 nm bastante intenso, originando, pues, una de las interferencias más serias en la determinación de Nb(V).

Estos hechos nos llevaron a iniciar un estudio detallado de la extracción y posibilidades de determinación directa del Mo(VI) por espectrofotometría extractiva con 5-7 Dibromo-8-Hidroxiquinoleina disuelta en cloroformo.

III.2.- ESTABLECIMIENTO DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES OPTIMAS.

2.1.- Características Espectrales.

Como ya se indicó anteriormente, el Mo(VI) forma con la 5-7 Dibromoxina, un complejo de coloración amarilla, extraible en cloroformo en un amplio

de concentraciones en ácido sulfúrico.

Los estudios espectrofotométricos del sistema se iniciaron registrando los aspectos de absorción del complejo extraído desde acidez sulfúrica 4,5 M y de su blanco de reactivo análogo (sin molibdeno) frente a cloroformo. En la figura 6, hemos representado los espectros de absorción del dibromoxinato de Mo(VI) frente a Cl_3CH (curva a), la del blanco de reactivos frente a Cl_3CH (curva c), y el espectro de absorción del complejo extraído frente al blanco de reactivos análogo (curva b).

En ella podemos observar que el máximo de absorbancia, correspondiente al complejo extraído, aparece a 387 nm.

2.2.- Elección del reactivo más adecuado para la extracción del Dibromoxinato de Mo(VI).

Se ensayó la extracción de 50 μg de Mo(VI) desde medio de ácido sulfúrico, con dos dihalogenoxinas que habían sido previamente estudiadas en la extracción de Nb(V): La 5-7 Dicloroxina y la 5-7 Dibromoxina.

Los resultados mostraron curvas de extracción, desde dicho medio ácido, paralelas, aunque las absorbancias correspondientes al Dibromoxinato de Mo(VI) eran más elevadas, (Figura 7), al mismo tiempo que los blancos de 5-7 Dibromoxina exhibían menos color que los correspondientes de Dicloroxina (Tabla VIII).

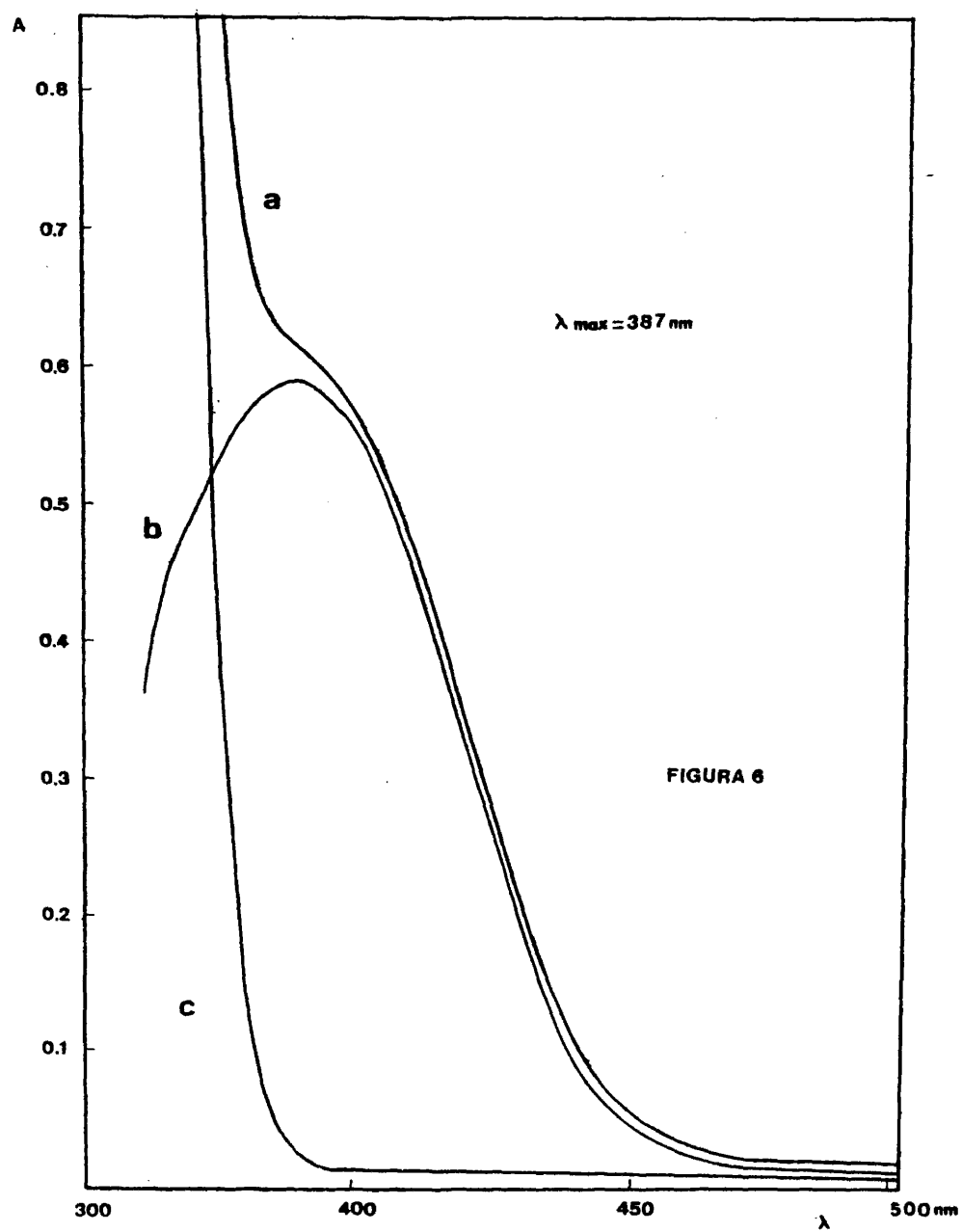


TABLA VIII

Estudio comparativo de la extracción desde medio sulfúrico de Mo(VI) con a) 5-7 Dicloroxina y b) 5-7 Dibromoxina.

M en SO_4H_2	5-7 Dicloroxina.			5-7 Dibromoxina		
	Abs _T	Abs _B	Δ Abs	Abs _T	Abs _B	Δ Abs
0,5	0,950	0,410	0,540	0,715	0,155	0,560
1	0,880	0,335	0,545	0,762	0,175	0,587
2	0,730	0,175	0,555	0,765	0,165	0,600
3	0,655	0,093	0,562	0,695	0,100	0,595
4	0,625	0,053	0,562	0,630	0,023	0,607
5	0,470	0,038	0,432	0,570	0,000	0,570
6	0,075	0,035	0,040	0,180	0,000	0,180
7	0,028	0,030	0,000	0,005	0,000	0,005

Seleccionamos pues, la 5-7 Dibromoxina como reactivo más -- adecuado para la determinación extractivo - espectrofotométrica de Mo(VI).

2.3.- Estudio de la acidez del medio de extracción.

Una vez seleccionado el reactivo 5-7 Dibromoxina, se ensayó la extracción del elemento desde otros medios de ácidos minerales, - como HCl y HClO_4 , siguiendo el procedimiento operatorio siguiente:

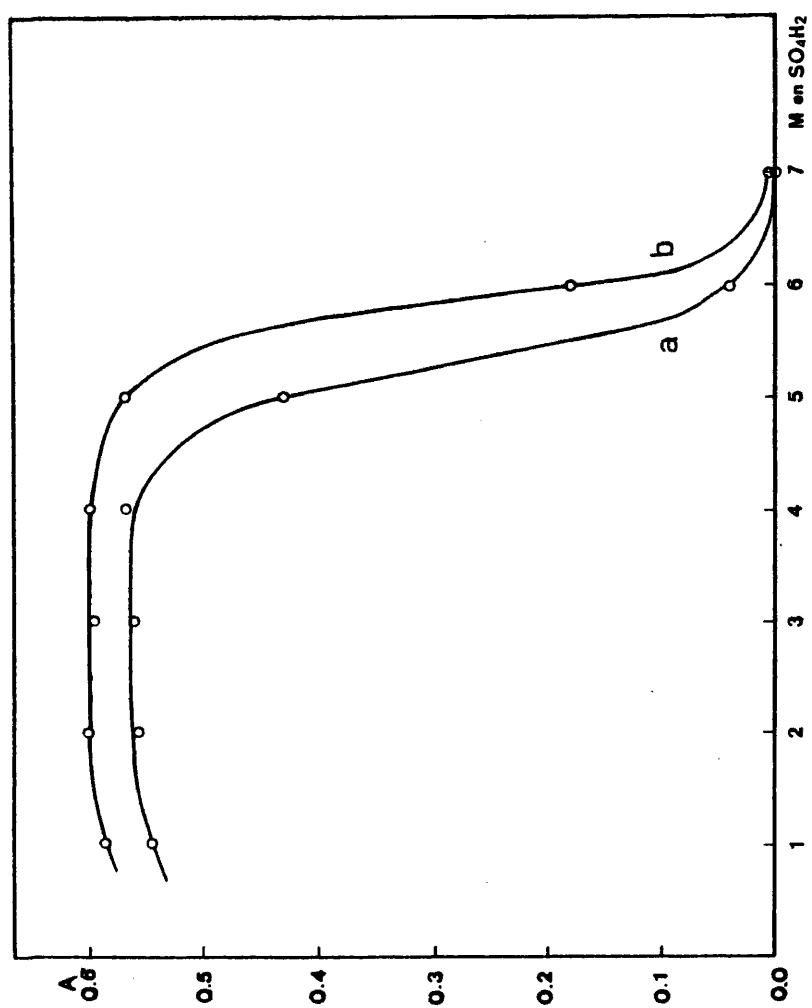


FIGURA 7

En embudos de separación de 100 ml se adicionan x ml de la solución problema de Mo (VI) (conteniendo 50 μg del elemento), cantidades diferentes de los distintos ácidos para cubrir el rango de concentraciones de 1 a 7 M y cantidad suficiente de agua bidestilada para asegurar un volumen de fase acuosa igual a 20 ml. A continuación se añaden 10 ml de solución 5-7 Dibromoxina al 0,7% en cloroformo favoreciendo el paso del reactivo a la fase acuosa mediante agitación suave, pasando después a una agitación normal más fuerte durante 5 minutos. Finalmente se mide la absorbancia de la fase orgánica, previamente desecada sobre Na_2SO_4 anhidro, a 387 nm frente a blancos análogos (que no contienen molibdeno)

El hábito de las curvas de extracción para 50 μg totales de Mo(VI) — con 5-7 Dibromoxina, desde los tres medios ácidos es el mismo que aparece en la figura 7, mostrando un tramo recto comprendido entre concentraciones de ácido 1 a 4,5 M, donde la diferencia de absorbancia entre el complejo y el blanco respectivo, se mantiene sensiblemente constante e igual para los tres ácidos ensayados en un valor de 0,600. Sin embargo, del estudio comparativo de los tres medios de extracción, se seleccionó como medio idóneo para la determinación espectrofotométrica de Mo(VI), el medio sulfúrico, ya que la absorbancia de los correspondientes blancos desde HCl y HClO_4 era superior a la obtenida utilizando sulfúrico.

Así por ejemplo, para una concentración 3 M en cada uno de los ácidos, las lecturas de absorbancia son 0,100 para el blanco de reactivos con ácido — sulfúrico; 0,200 para el caso del ácido perclórico y 0,350 cuando el ácido — empleado es el clorhídrico. Este fenómeno se debe probablemente a la formación de pares iónicos del tipo $\text{Hal}_2\text{O}_x\text{H}_2^+ \text{X}^-$ entre el reactivo en medio tan ácido y el anión X^- del ácido utilizado (182)

Se eligió una concentración final 4 M en SO_4H_2 como óptima para deter-

minaciones posteriores.

2.4.- Curva de extracción con el pH

Se estudió la extracción de 50 µg de Mo(VI), con 5-7 Dibromoxina entre pH 1-14 utilizando soluciones reguladoras de Monocloroacético/monocloroacetato; acético/acetato; Hexametilentetramina/Perclórico y Cloruro Amónico/Amoniaco, para el establecimiento de los correspondientes pH.

La curva de extracción obtenida (figura 8), demuestra que a partir de pH = 6, el dibromoxinato de molibdeno, deja de extraerse cuantitativamente en cloroformo.

El estudio se repitió para diferentes tiempos de agitación con objeto de asegurar el establecimiento del equilibrio de extracción: 10 minutos de agitación manual, 3 y 5 horas de agitación mecánica. En todos los casos se llega a resultados análogos, como se desprende de la tabla IX, en cuanto a la zona de pH donde mejor se extrae el Mo(VI) con el reactivo en estudio (pH 3-5).

Como puede verse la sensibilidad de la determinación de Mo(VI) a estos pH es análoga a la que se alcanza utilizando H_2SO_4 4M, siendo este último medio mucho más útil analíticamente por razones obvias de selectividad.

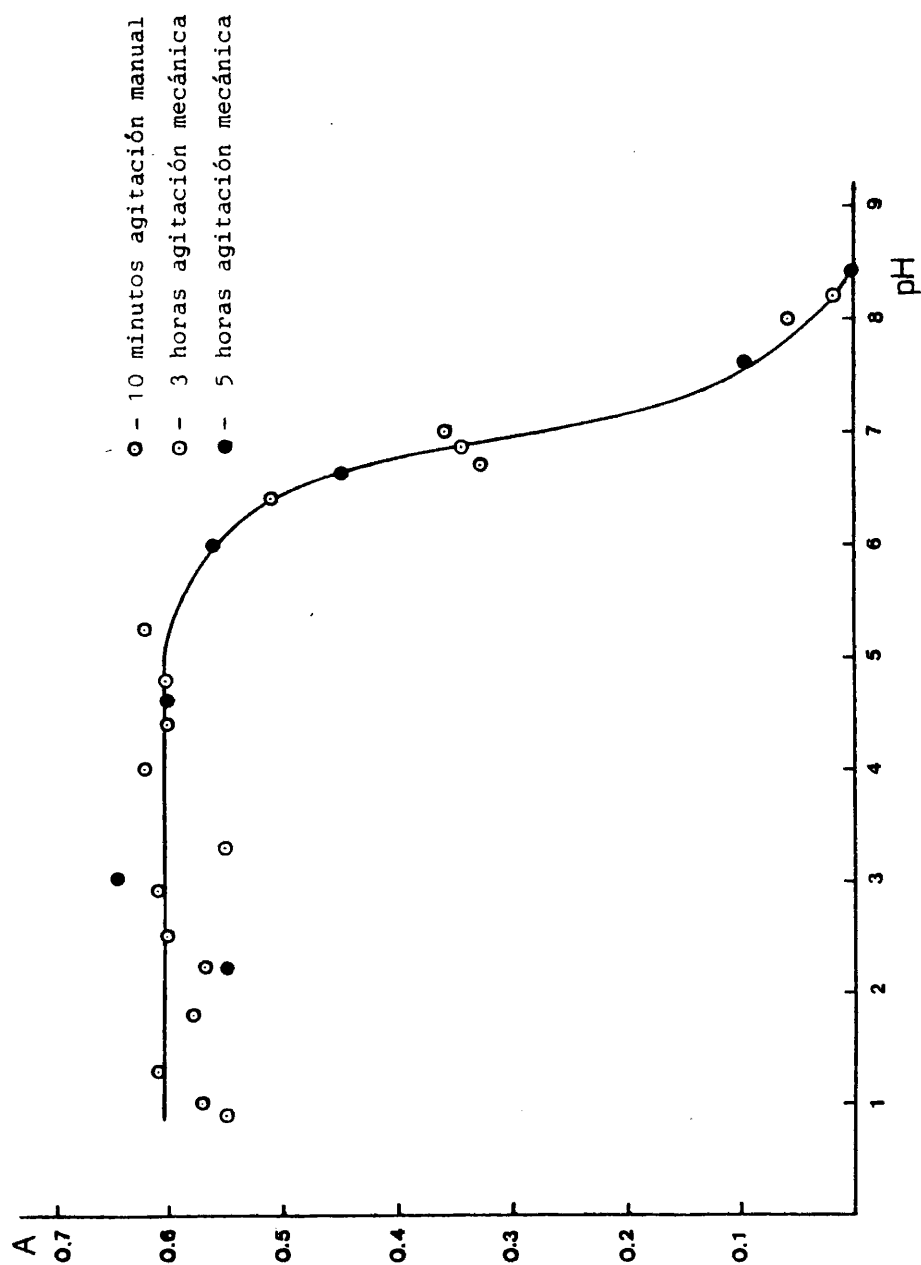


FIGURA 8

TABLA IX

Agitación manual: 10 minutos.	
<u>pH</u>	<u>Δ Absorbancia</u>
1,2	0,575
1,8	0,580
2,5	0,595
3,0	0,610
4,1	0,620
4,5	0,600
5,3	0,620
6,5	0,510
6,6	0,340
7,2	0,360
8,0	0,070
Agitación mecánica: 3 HORAS	
0,95	0,550
3,3	0,550
4,9	0,600
6,8	0,350
8,3	0,020
Agitación mecánica: 5 HORAS	
2,2	0,550
3,0	0,650
4,8	0,600
6,0	0,560
6,6	0,450
7,5	0,100
8,4	0,000

2.5.- Efecto del exceso de reactivo.

La influencia de la concentración de 5-7 Dibromoxina en la fase clorofórmica se estableció operando con disoluciones de concentración creciente — del reactivo en cloroformo (10 mls del mismo), y extrayendo 50 μ g totales de Mo(VI) desde H_2SO_4 4M. El tiempo de agitación utilizado fué de 10 minutos de agitación manual.

Para concentraciones del reactivo en cloroformo comprendidos entre 0,3 y 1,2%, la absorbancia se mantuvo practicamente constante, como podemos observar en la tabla X, donde se han reflejado las diferencias de absorbancia existentes entre el complejo y su blanco análogo para cada una de las concentraciones ensayadas. Elegimos una concentración del reactivo del 0,7% para ensayos posteriores con objeto de asegurar extracción máxima incluso en condiciones más drásticas.

TABLA X

Efecto del exceso de reactivo	
<u>% Reactivo</u>	<u>Δ Absorbancia</u>
0,1	0,500
0,2	0,578
0,3	0,590
0,5	0,585
0,7	0,595
0,9	0,580
1,2	0,580

En la figura 9, aparecen representados los datos de la tabla X.

2.6.- Influencia del tiempo de agitación y estabilidad del color.

Dicho estudio se realizó extrayendo, en embudos de separación de 100 ml, 50 µg de Mo(VI) desde medio sulfúrico 4M con 10 ml de 5-7 Dibromoxina al 0,7% en cloroformo, en ensayos independientes y distintos en los que se variaba el tiempo de agitación de ambas fases.

Los resultados, que se encuentran en la tabla XI, demostraron que la velocidad de extracción es buena y bastan 5 minutos de agitación normal para conseguir absorbancia constante.

TABLA XI

Estudio del tiempo de agitación

<u>Tiempo (minutos).</u>	<u>Δ Absorbancia.</u>
1	0,540
3	0,595
5	0,610
7	0,596
9	0,0595
10	0,600

La intensidad del color del extracto orgánico se mantuvo sensiblemente constante en un intervalo de 72 horas (máximo tiempo ensayado). La tabla XII ilustra este hecho con los valores de absorbancia del complejo frente a blan

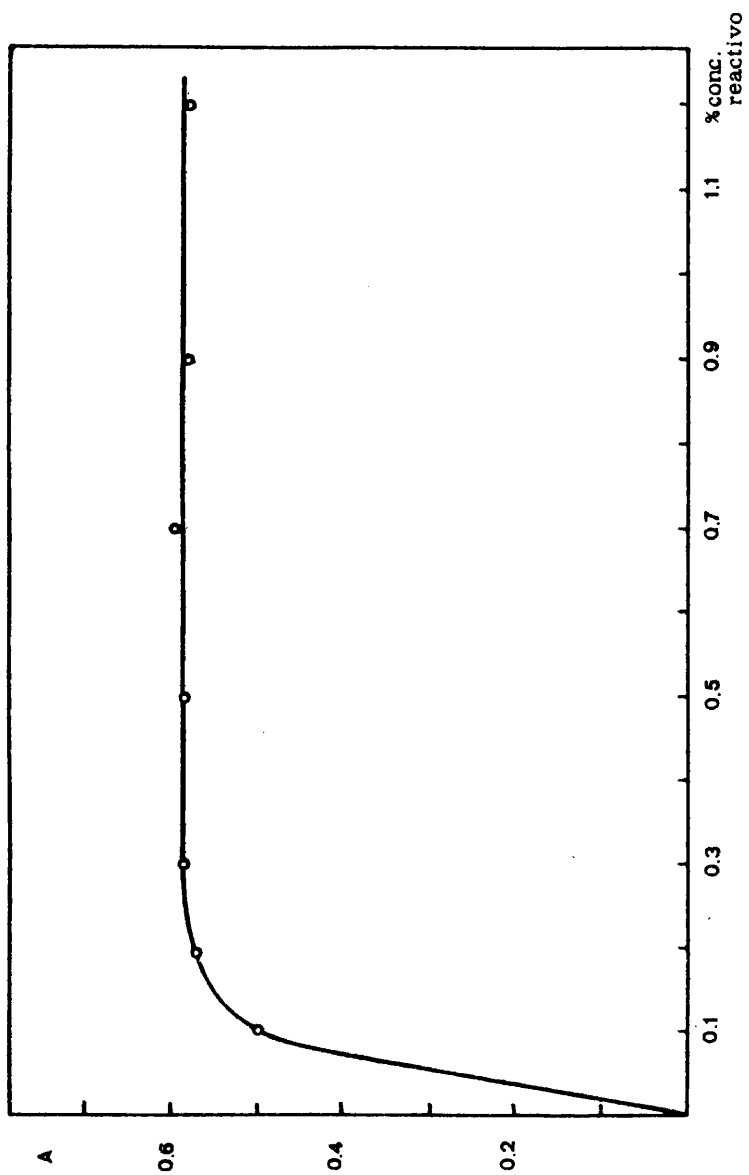


FIGURA 9

co de reactivo, medidos a 387 nm, correspondiente a 50 μg de Mo(VI), extraídos a H_2SO_4 4 M con 10 ml de 5-7 Dibromoxina al 0,7% en cloroformo, (tiempo de agitación manual: 5 minutos).

TABLA XII

Estudio de la estabilidad del complejo extraído.

	<u>tiempo (min.)</u>	<u>Δ Absorbancia</u>
	0	0,595
	30	0,600
1 HORA	60	0,595
	90	0,595
2 HORAS	120	0,595
3 HORAS	180	0,600
4 HORAS	240	0,600
7 HORAS	420	0,605
72 HORAS		0,605

III.3.- ESTEQUIOMETRIA DEL COMPLEJO

En orden al establecimiento de la estequiometría del complejo Mo(VI) 5-7 Dibromoxina extraído en las condiciones óptimas, se han ensayado los siguientes métodos espectrofotométricos: Variaciones Continuas, Relaciones Molares y Método de las Rectas de Asmus.

3.1.- Método de Jobb o de las variaciones continuas.

La aplicación de este método a la determinación de la estequiometría del complejo extraído, se realizó del siguiente modo: Se prepararon disoluciones equimolares $= 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de Mo(VI) y de 5-7 Dibromoxina disuelta en ácido sulfúrico 8 M, de forma que en todas las experiencias se mantuvo constante $C_T = C_L + C_M = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, al añadir X mls de reactivo y $10 - X$ mls del metal en cada caso, para alcanzar la X_M (fracción molar) que se quería estudiar — (añadiendo las cantidades de ácido sulfúrico 8 M y agua bidestilada necesarias para mantener el volumen de la fase acuosa en 20 ml, y la concentración en ácido sulfúrico = 4 M). Después se añadían 10 ml de cloroformo puro y se agitaban las fases durante 10 minutos.

Las primeras experiencias realizadas demostraron que 10 minutos de agitación manual no eran suficientes para conseguir valores de absorbancia reproducibles, debido a que no se llegaba a alcanzar la situación de equilibrio, sobre todo en los puntos correspondientes a fracciones molares próximos a la estequiometría, donde no existía exceso ni de metal ni de ligando.

Por ello se inició un estudio del tiempo de agitación necesario para conseguir absorbancia constante (alcanzar la situación de equilibrio).

Dicho estudio se realizó para una $C_T = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, siendo $C_M = C_L = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, en el punto $X_M = 0,5$. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla XIII.

TABLA XIII

<u>Tiempo (min)</u>	<u>Absorbancia</u>
15	0,845
30	1,265
45	1,620
60	1,660
75	1,660
90	1,680
105	1,660

Establecimos como tiempo de agitación recomendable para alcanzar el equilibrio, 1 hora y 15 minutos.

Los resultados obtenidos de absorbancia para las distantes fracciones molares, cuando $C_T = 5,2 \cdot 10^{-4} M$ y $C_L = C_M = 1,04 \cdot 10^{-3} M$, agitando 1 hora y 15 minutos, se recogen en la tabla XIV y la representación de dichos valores en función de X_M , se encuentra en la figura 10. En ella se puede apreciar que el punto de corte de las tangentes a ambos lados de la curva, corresponde a una fracción molar de Mo(VI) de 0,31, próxima a 0,33, lo que implicaría una estequiometría de $M:L_2$ para el complejo extraído.

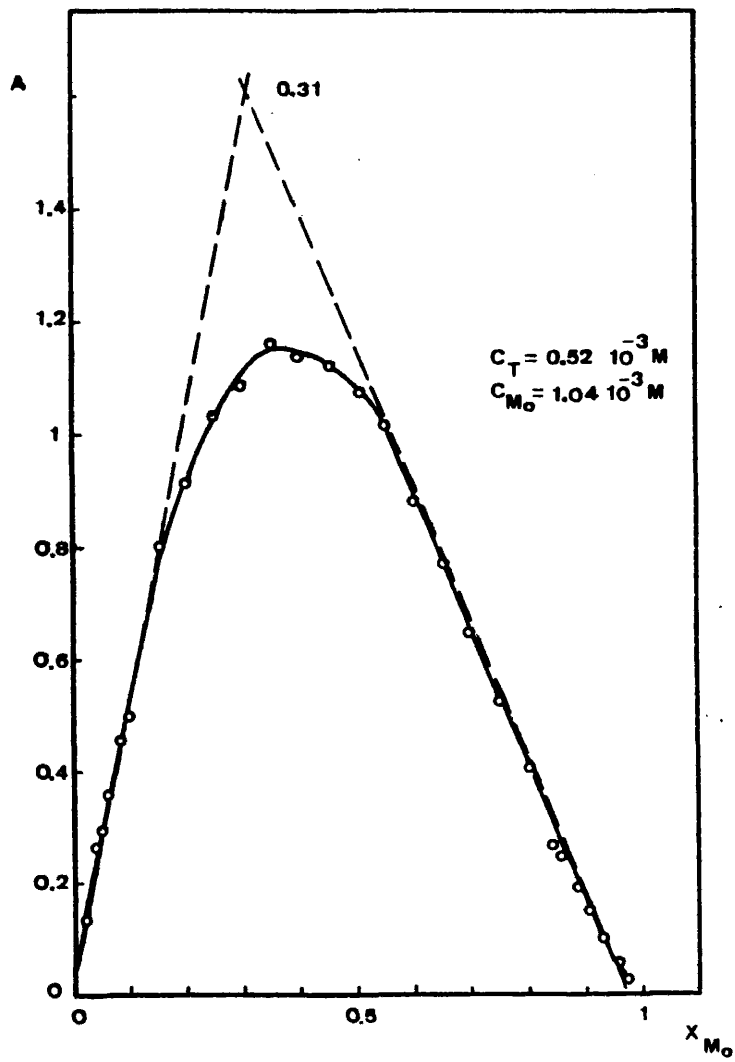


FIGURA 10

TABLA XIV

Método de la Variaciones continuas

X_M	Absorbancia	X_M	Absorbancia
0,02	0,135	0,60	0,880
0,04	0,263	0,65	0,770
0,05	0,295	0,70	0,650
0,06	0,360	0,75	0,520
0,08	0,458	0,80	0,404
0,10	0,550	0,84	0,265
0,15	0,800	0,85	0,250
0,20	0,920	0,88	0,187
0,25	1,035	0,90	0,150
0,30	1,090	0,92	0,100
0,35	1,160	0,95	0,055
0,40	1,138	0,97	0,027
0,45	1,125	1	0,005
0,50	1,075		
0,55	1,015	0	0,005

Los blancos correspondientes a fracciones molares $X_M = 0$; $X_M = 0,1$; $X_M = 0,5$; $X_M = 0,9$ y $X_M = 1$, medidas frente a cloroformo, a una longitud de onda de 387 nm, exhibían una absorbancia constante de 0,005. Es decir, no fue necesario realizar un blanco para cada una de las fracciones molares ensayadas.

3.2.- Método de las Relaciones Molares.

Con objeto de poder aplicar este método, se efectuaron tres series de :

muestras en acidez sulfúrica 4M, en las que se mantuvo constante la concentración de Mo(VI), y se fué variando la concentración de 5-7 Dibromoxina de modo que la relación molar C_L/C_M fué variando desde 0 a 200. Las concentraciones totales de metal fijadas fueron : $C_M = 2,6 \cdot 10^{-4} M$; $C_M = 1,3 \cdot 10^{-4} M$ y $C_M = 5,2 \cdot 10^{-5} M$.

El procedimiento operatorio fué el siguiente: En embudos de separación de 100 ml, se introducen la cantidad de mililitros de solución de Mo(VI) necesarios para alcanzar las concentraciones requeridas en cada caso, así como de 5-7 Dibromoxina. El reactivo, se preparó de diferentes concentraciones: 10^{-1} , 10^{-2} y $10^{-3} M$ disuelto en ácido sulfúrico 8M, y a cada embudo, se añadió la cantidad H_2SO_4 8M y de agua bidestilada necesarios para que la concentración final en dicho ácido fuese 4M y el volumen de fase acuosa igual a 20 ml.

A continuación, se añadieron a cada embudo, 10 ml de cloroformo y se agitaron durante 1 hora y 15 minutos en el agitador mecánico.

Se realizaron blancos correspondientes a la serie de $C_M = 2,6 \cdot 10^{-4} M$, es decir, la más concentrada, para relaciones molares $C_L/C_M = 1, 2, 3$ y 200; obteniéndose absorbancias (medidas a 387 nm, frente a cloroformo), de 0,003; 0,005; 0,005 y 0,030, respectivamente, por lo que no se creyó necesario realizar más blancos para las otras dos series de menor concentración, ya que estos resultados, demostraban que el reactivo total empleado, apenas influye en las mediciones de absorbancia en las condiciones del método experimental.

Las medidas de absorbancia de los extractos orgánicos, previamente desecados, se midieron frente a cloroformo a 387 nm. Los resultados obtenidos para las tres series, manteniendo constante C_M , se encuentran en la tabla XV.

TABLA XV

Métodos de las Relaciones Molares.

$C_M = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$		$C_M = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	
C_L/C_M	Δ Absorbancia	C_L/C_M	Δ Absorbancia
0,1	0,020	0,1	0,004
0,2	0,067	0,2	0,010
0,5	0,277	0,38	0,038
1,0	0,780	0,5	0,050
3,0	2,375	0,8	0,128
5,0	2,375	1,0	0,185
10,0	2,375	1,5	0,338
20,0	2,375	2,0	0,525
200	2,440	2,5	0,700
		3,0	0,920
		4,0	1,260
		5,0	1,510
		6,0	1,750
		7,0	1,880
		8,0	2,025
		10,0	2,130
		12,0	2,220
		15,0	2,240
		17,0	2,250
		20,0	2,280
		50,0	2,340
		100,0	2,300
		200,0	2,280

TABLA XV (Continuación)

<u>$C_M = 5,2 \cdot 10^{-5} M$</u>	
<u>C_L/C_M</u>	<u>Δ Absorbancia</u>
0,5	0,012
1,0	0,022
1,5	0,035
2,0	0,063
2,5	0,092
3,0	0,117
5,0	0,243
10,0	0,520
12,0	0,610
15,0	0,750
18,0	0,860
20,0	0,920
25,0	0,990
30,0	1,033
35,0	1,060
40,0	1,080
45,0	1,087
50,0	1,100
55,0	1,105
60,0	1,105
100,0	1,135
200,0	1,185

La representación gráfica de dichos resultados se encuentra en la figura 11, observándose un alta disociación del complejo para las tres curvas y un punto de inflexión, (forma de S), lo que indica según la descripción del método (186), que la relación Mo(VI)-5-7 Dibromoxina es distinta de 1.

3.3.- Método de las Rectas de Asmus.

Los datos experimentales obtenidos anteriormente para el método de la relación molar en el que se mantuvo la concentración de Mo(VI) intermedia a igual a $1,3 \cdot 10^{-4}$ M) fueron utilizados para la aplicación del método de Asmus al complejo en estudio.

Los valores experimentales que se emplearon fueron los que corresponden a las relaciones molares más pequeñas, con objeto de que cumplieran la condición que exige el método:

C_L inicial $\approx C_L$ equilibrio y C complejo ≈ 0 .

En la tabla XVI, se encuentran los valores de $1/A$ y $1/V^n$, siendo V, el volumen adicionado de la especie que varía su concentración a lo largo de la serie y "n", el coeficiente que representa la posible relación estequiométrica entre el Mo(VI) y la 5-7 Dibromoxina. Los valores dados a n, han sido 1, 2 y 3.

La representación gráfica de $1/A$ frente a $1/V^n$, se recoge en la figura 12. En ella observamos que se obtiene una recta para $n = 2$, es decir el complejo binario estudiado presenta una relación estequiométrica Mo(VI)-5-7 Dibromoxina igual a 1:2.

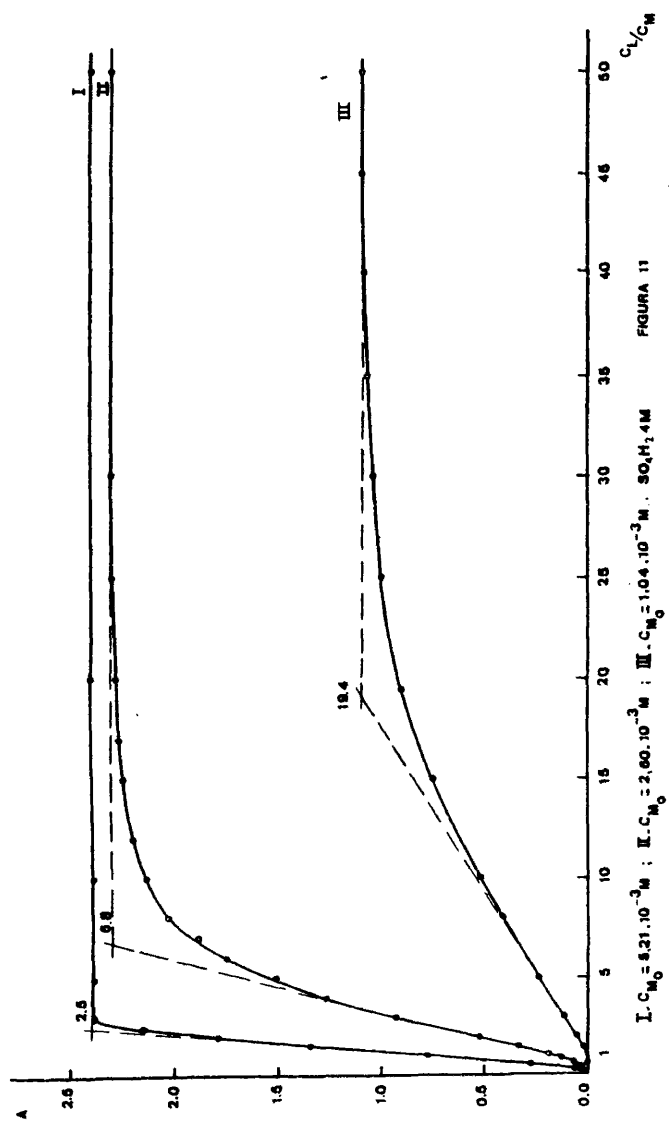


FIGURA 11

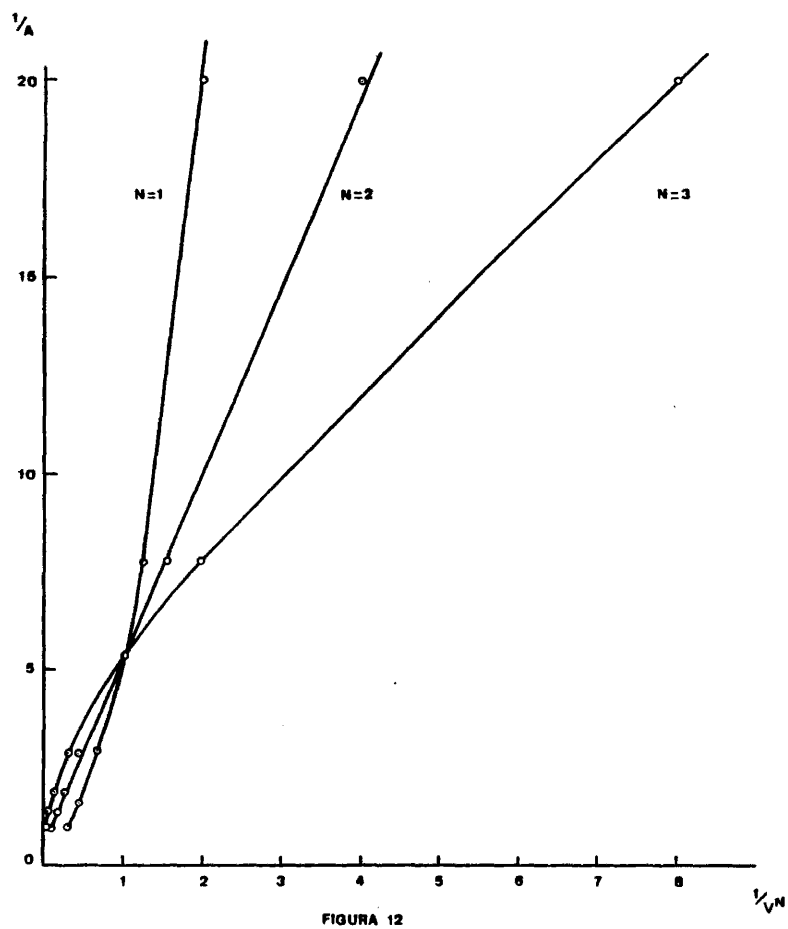


TABLA XVI

Concentración de Reactivo: $2,63 \cdot 10^{-3}$ M

ml Reactivo	$1/V^n$				
<u>V</u>	<u>n=1</u>	<u>n=2</u>	<u>n=3</u>	<u>A</u>	<u>1/A</u>
0,5	2	4	8	0,050	20
0,8	1,25	1,56	1,95	0,128	7,81
1,0	1	1	1	0,185	5,4
1,5	0,66	0,44	0,30	0,338	2,96
2	0,5	0,25	0,125	0,525	1,90
2,5	0,4	0,16	0,06	0,700	1,43
3	0,33	0,11	0,04	0,920	1,09

En resumen, a la vista de los resultados obtenidos mediante la aplicación de los diversos métodos utilizados para la determinación de estequiometrías de complejos: variaciones continuas isomolares, relaciones molares y método de las rectas de Asmus, podemos afirmar que la relación estequiométrica del complejo en estudio. Mo(VI): 5-7 Dibromoxina es 1:2.

III.4.- CARACTERISTICAS ANALITICAS DE LA REACCION COLOREADA.

4.1.- Cumplimiento de la ley de Beer: Sensibilidad y Precisión.

Para establecer la ley de Beer, se llevó a cabo la extracción de — cantidades variables de Mo(VI) utilizando el procedimiento espectrofotométrico general siguiente: Se mezclan en los embudos de separación x ml de solu

ción de Mo(VI), conteniendo entre 10 y 100 μg totales del metal; se añaden 10 ml de ácido sulfúrico 8 M y agua bidestilada para fijar el volumen final - de fase acuosa en 20 ml. La concentración final en ácido sulfúrico es así 4 M. A continuación se añaden 10 ml de 5-7 Dibromoxina al 0,7% en cloroformo favoreciendo el paso del reactivo a la fase acuosa mediante agitación suave, pasando después a una agitación manual más fuerte durante 5 minutos para extraer el molibdeno. Finalmente se mide la absorbancia de la fase orgánica, previamente desecada sobre Na_2SO_4 anhidro, a 387 nm frente a blanco análogo sin molibdeno.

Los resultados obtenidos demostraron que la absorción de radiación por el complejo extraído se ajusta a la ley de Beer entre 1 - 10 ppm del metal.

Los valores de absorbancia obtenidos, para concentraciones de Mo crecientes se han representado en la figura 13.

La sensibilidad de la determinación, expresada en términos del coeficiente de extinción molar, es de $\epsilon = (1,17 \pm 0,01) \cdot 10^4 \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

La precisión del método, expresada en términos de la desviación típica, relativa es de $\pm 1,3\%$ para 11 determinaciones análogas que contenían 5 ppm de Mo(VI) (referido a la fase clorofórmica).

La dispersión de resultados y el cálculo de la desviación típica se dan en la tabla XVII.

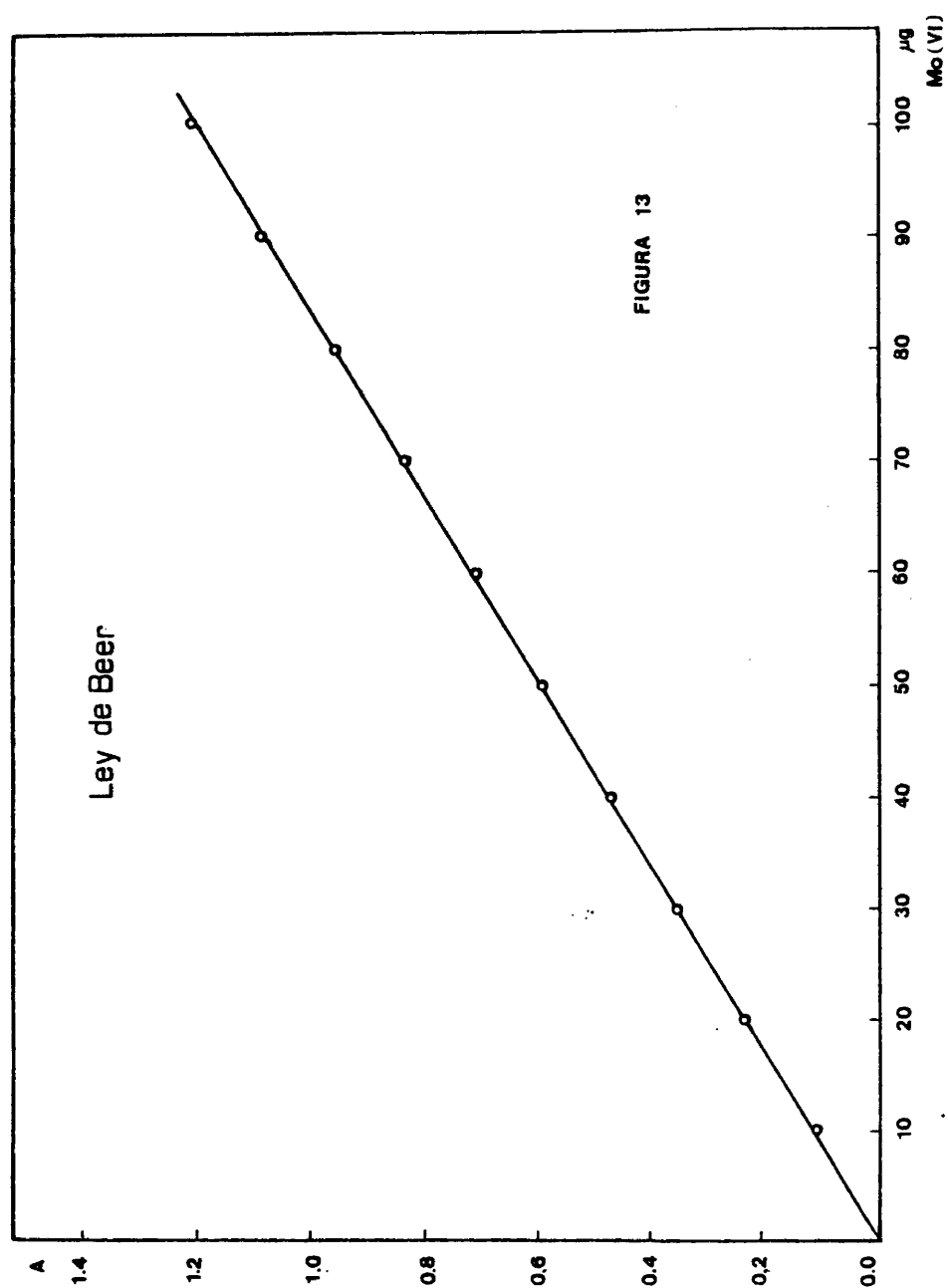


TABLA XVII

Precisión de la determinaciones: Desviación típica.

Abs. (x)					
$\lambda = 387 \text{ nm}$	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2 \cdot 10^6$	$\sigma = \left(\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N - 1} \right)^{\frac{1}{2}}$	$\sigma\% = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100$	
0,605	0,008	64	$7,74 \cdot 10^{-3}$	1,3	
0,595	0,002	4			
0,592	0,005	25			
0,592	0,005	25			
0,590	0,007	49			
0,598	0,001	1			
0,595	0,002	4			
0,592	0,005	25			
0,605	0,008	64			
0,610	0,013	169			
0,600	0,003	169			
$\sum x = 6,574$		$\sum = 599 \cdot 10^{-6}$			
$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} = 0,597$					

Haciendo la representación gráfica de Ringbom (ver figura 14), para el establecimiento del intervalo de concentraciones de Mo donde el error fotométrico es mínimo, la "sigmoide" correspondiente, exhibe un tramo lineal entre 20 y 80 μgs totales de Mo(VI)/10 mls de Cl_3CH .

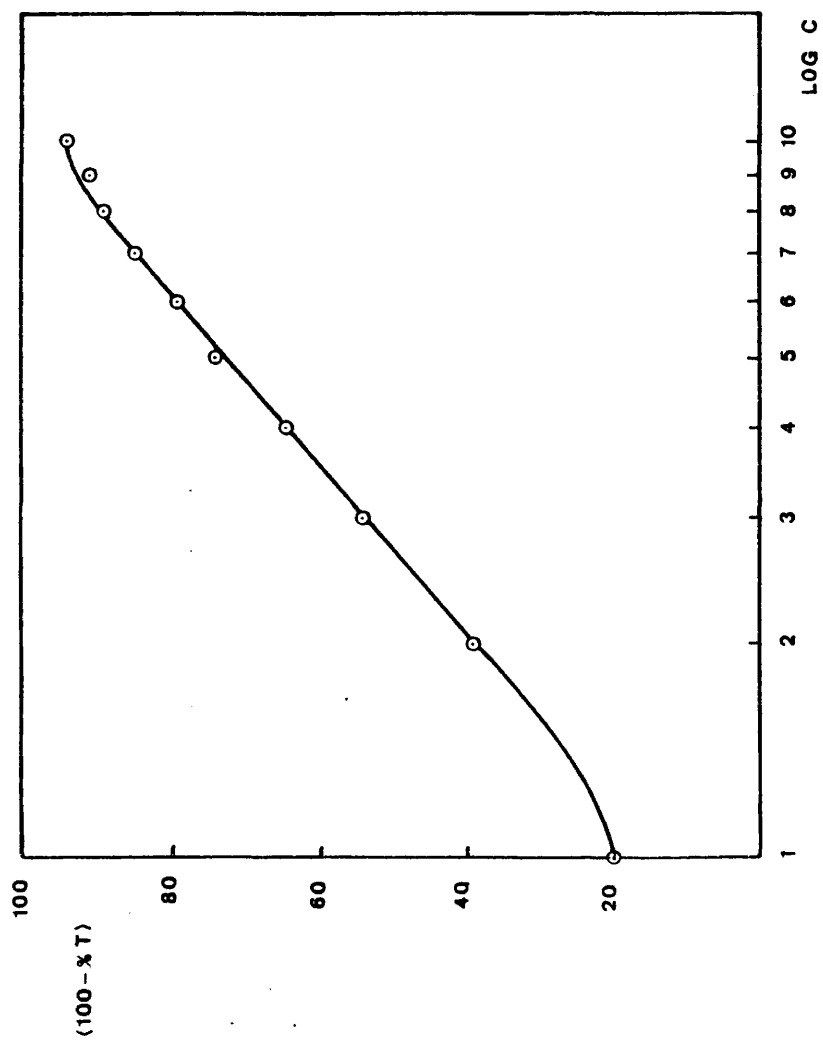


FIGURA 14

4.2.- Estudio de las Interferencias.

Como posibles elementos interferentes se eligieron, fundamentalmente, los más comunmente asociados al Mo en aceros y aleaciones.

El efecto de la presencia de estos elementos en la determinación espectrofotométrica de Mo(VI) con 5-7 Dibromoxina, se controló mediante comparación de la absorbancia característica de una cantidad determinada de Mo(VI) patrón (referencia), y la correspondiente a la misma cantidad de Mo(VI) en presencia del elemento interferente, siguiendo el procedimiento espectrofotométrico expuesto en el apartado III.4.1.. Los elementos interferentes ensayados fueron: Ag(I), Pb(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Cu(II), Fe(II), Cr(III), Al(III), Sb(III), As(V), Ti(IV), Si(IV), Sn(IV), Ta(V), Nb(V), V(V), V(IV), y W(VI) y algunos agentes complejantes enmascarantes típicos tales como, Trietanolamina, ácido tartárico, ácido oxálico, Fluoruro, EDTA, ácido ascórbico, Po_4^{3-} , etc.

El nivel de error máximo permisible lo hemos fijado de acuerdo con el criterio $\pm 2 \sigma$ (183); es decir, no se considera interferencia a la sustancia que a un determinado nivel de concentración produce un error en la determinación del Mo inferior al doble de la desviación típica observada para el análisis sencillo de soluciones puras de Mo (1,3%).

Los resultados obtenidos se discuten brevemente a continuación para cada caso.

PLATA: Se utilizó una solución conteniendo 2000 $\mu\text{g/ml}$ de Ag(I) preparada a partir de $\text{Ag}(\text{NO}_3)$. Los resultados obtenidos demostraron que la Ag(I) no interfiere en la determinación de Mo(VI), hasta una concentración del orden de cien veces la de este, máxima ensayada.

PLOMO: La solución de Pb(II), de 2000 µg/ml, se preparó a partir de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y se ensayó el efecto que produce este elemento cuando se encuentra en una relación en peso 1:100 sobre el Mo(VI). La exactitud de la determinación no se ve afectada por este elemento cuando se encuentra en esa concentración (máxima ensayada).

COBALTO: La disolución de Co(II) de 2000 µg/ml se preparó a partir de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, y el efecto de este elemento se probó para un exceso de 100 veces la concentración de Molibdeno. Los resultados mostraron que, como en los casos anteriores en las condiciones del procedimiento espectrofotométrico general el Co no se extrae con el reactivo utilizado y por tanto no interfiere en la dtn del Mo.

NIQUEL: Se preparó una disolución de Ni(II) de 2000 µg/ml a partir de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, observándose resultados similares a los descritos para Co (II).

MANGANESO: La disolución de Mn(II) de 2000 µg/ml, se preparó a partir de $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Los resultados obtenidos, demostraron que el Mn, ensayado en proporción en peso 1 : 100 con respecto al Molibdeno, no supone interferencia en la determinación espectrofotométrica de este.

COBRE: Al igual que los elementos anteriores, el Cobre, ensayado en una proporción máxima de 100:1, no produce interferencia en la determinación - espectrofotométrica de este último, según el procedimiento que se propone.

HIERRO: Este elemento se estudió en sus dos estados de valencia Fe(II) y Fe(III).

La disolución de Fe(III) de 2000 µg/ml, se preparó a partir del alumbre $(\text{SO}_4)_2\text{Fe} \cdot \text{NH}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Las experiencias realizadas demostraron que el Fe(III) se -

extrae en las condiciones del método propuesto, ya que al adicionar cantidades crecientes de Fe(III) a un blanco de reactivos, se obtienen absorbancias cada vez mayores a medida que aumenta la concentración de Fe(III).

La disolución de Fe(II), de 5000 µg/ml, se preparó a partir de — $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se observó que adicionando cantidades crecientes de Fe(II) a una cantidad fija (50 µg) de Mo(VI), incluso hasta relaciones — Mo:Fe 1:500, el error máximo obtenido era del 1%, bastante inferior al límite máximo de error admisible según el criterio aplicado.

Así pues, en principio, la interferencia producida por el Fe(III) se podría eliminar reduciéndolo a su estado + 2 por medio de agentes reductores adecuados del Fe(III).

CROMO: Se ensayó el estado de oxidación + 3 de este elemento para lo que se preparó una disolución de 2000 µg/ml a partir de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. El Cr(III) no originó ninguna interferencia en la determinación espectrofotométrica de — Mo(VI) incluso para relaciones en peso Mo:Cr de 1:100 (relación máxima ensayada).

ALUMINIO: La disolución de 2000 µg/ml de Al(III) se preparó a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Los estudios realizados demostraron que dicho elemento en relaciones en peso con el Mo inferiores a 1:20 no produce interferencia, pero para relaciones en peso mayores, parte del Al(III) se extrae junto con el Mo(VI) en las condiciones del método que se propone interfiriendo la determinación.

Si se deseara determinar pequeñas cantidades de Mo(VI) en presencia de una gran cantidad de Al (III) habría que recurrir al ensayo de agentes enmascarantes de este último.

ANTIMONIO: Se preparó una disolución de Sb(III) de 2000 µg/ml en medio sulfúrico 3,25M a partir de Sb_2O_3 . Los resultados de los ensayos de interferencias demostraron que para relaciones en peso inferiores a 1:100, el error producido por el Sb(III) en la determinación espectrofotométrica de molibdeno según el procedimiento que se propone era siempre inferior al 2% (inferior al error máximo permisible).

Por el contrario, el Sb(V), preparado a partir de Cl_5Sb en HCl 2N, produce ya en proporción 1:50, un error positivo del + 5% aproximadamente.

ARSENICO: Se preparó una disolución de 2000 µg/ml de As(III) a partir de As_2O_3 disuelto en NaOH 1M. En una proporción cien veces superior a la de Mo(VI), la adición de As(III) originó un error en la determinación espectrofotométrica de Mo del 2,5% por defecto (aceptable según el criterio aplicado).

Para estudiar el efecto del As(V), se preparó una disolución de — 2000 µg/ml del elemento a partir de AsO_4HNa_2 , y los resultados obtenidos demostraron que tanto para relaciones Mo:As 1:50 como 1:100, el elemento objeto de estudio no supone interferencia.

TITANIO: La solución de Ti(IV) de 1000 µg/ml, se preparó a partir de TiO_2 , fundido con piro-sulfato potásico en crisol de platino. El fundido se lixivia con ácido sulfúrico quedando la concentración final en dicho ácido igual a 3,6 M.

El estudio realizado para este elemento, demostró que para la máxima relación en peso ensayada 1:100, el Ti(IV) no interfiere en la determinación — espectrofotométrica de Mo(VI).

SILICIO: Se preparó una disolución de Si(IV), de 100 µg/ml a partir

de gel de sílice con un contenido en yeso (CaSO_4) del 13%. La máxima relación en peso ensayada Mo:Si fué de 1:3, puesto que el Si no suele encontrarse en las disoluciones de aceros y aleaciones de Mo en proporciones superiores a la citada. No se observó ningún tipo de interferencia para dichas relaciones, ó inferiores, de la concentración de silicio.

ESTAÑO: La disolución de Sn(IV) de 1000 $\mu\text{g/ml}$ se preparó disolviendo Sn metálico en ácido sulfúrico concentrado, y tras someterlo a ebullición durante 1 hora, se enrasa finalmente con ácido sulfúrico diluido, de forma que la concentración final en ácido sea 3,6M.

Se observa que para relaciones en peso Sn : Mo inferiores a 1:50, el estaño no altera la determinación espectrofotométrica del Mo. Sin embargo, — cuando el Sn se encuentra en una cantidad cien veces superior a la de molibdeno, se origina un error por defecto del 7%.

TANTALO: Se preparó una disolución de 200 $\mu\text{g/ml}$ de Ta(V) por fusión de Ta_2O_5 con piro sulfato potásico, lixiviando el fundido con ácido tartárico al 2%. El efecto de este elemento se estudió para relaciones en peso Mo:Elemento de 1:1; 1:2; 1:10; 1:20 y 1:40 (máxima proporción ensayada), no obteniéndose en ningún caso, alteración en los valores de la determinación espectrofotométrica de Mo(VI) con 5-7 Dibromoxina.

NIOBIO: Se parte de una disolución de 100 $\mu\text{g/ml}$ de Nb(V) preparada a partir de Nb_2O_5 fundido en crisol de platino con piro sulfato potásico y lixiviado el fundido con ácido tartárico al 2%.

El Nb(V) interfiere en la determinación del Mo ya que incluso en relación 1:1 proporciona un error positivo de + 5% en la determinación espectrofotométrica del mismo.

Será, pues, preciso separar de algún modo ambos elementos entre sí, en aquellas muestras en que se hallen juntos, antes de proceder a la determinación de Mo por el método que se propone.

VANADIO: Se estudió en dos estados de oxidación, V(V) y V(IV). Para el estudio del V(V), se preparó una disolución de 2000 µg/ml a partir de VO_3NH_4 . Se observó que el V(V), cuando se encuentra en proporción en peso respecto al Mo(VI) de 1:1 y 1:2, produce errores por exceso (aproximadamente del 5%) en la determinación del mismo, crecientes a medida que se incrementa la cantidad de V(V) presente hasta llegar a un + 29% cuando la relación Mo:V es 1:10. En definitiva parte del V(V) se extrae con la 5-7 Dibromoxina en las condiciones de trabajo.

Por el contrario, el ion V(IV) (ion vanadilo, VO^{2+}), preparado por reducción de V(V) con Na_2SO_3 en medio sulfúrico, no produce interferencia incluso para relaciones en peso de 1:150. (Para proporciones 1:200, el error producido es del 9%).

WOLFRAMIO: Se preparó una disolución de W(VI) a partir de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Este elemento, cuando se encuentra en una relación en peso doble del Mo(VI) presente produce un aumento de más de 0,3 unidades de absorbancia en la determinación de 50 µg de Mo(VI), y en proporciones inferiores como la mitad o la tercera parte del Mo presente, produce errores por exceso del 15% y 10% respectivamente en la determinación espectrofotométrica del Mo (cantidades grandes de W, por ejemplo 2 mg, originan ya precipitados parduzcos).

Queda claro, pues, que es completamente necesario eliminar dicha interferencia en análisis de muestras de Mo que contengan wolframio.

Aniones Enmascarantes.

Entre los agentes enmascarantes, se ensayaron fundamentalmente aquellos que forman complejos con los cationes que producen interferencias en la determinación de Mo (VI) por el método que se propone.

Trietanolamina: El efecto producido por la trietanolamina, se comprobó añadiendo a una cantidad fija de Mo(VI) (50 μ g), cantidades crecientes de dicho agente y comparando la absorbancia obtenida a 387 nm, con la correspondiente a la misma cantidad de Mo(VI) en ausencia de dicho agente.

Las cantidades añadidas fueron : 0,5, 1 y 2 ml de trietanolamina al 10%, comprobándose que en ningún caso se alteraba la sensibilidad de la determinación de Mo (VI) con 5-7 Dibromoxina. Podemos afirmar, pues, que 2 ml de Trietanolamina, (máxima cantidad ensayada), ó una concentración final de la misma de 0,067M, no interfiere.

Acido tartárico: Se ensayó el efecto de este ácido, ya que es un buen complejante de algunos cationes como Nb(V), Ta(V), etc. La máxima cantidad - ensayada fueron 5 ml de solución al 10% (0,166M en concentración final en tartárico, no altera la sensibilidad de la determinación espectrofotométrica de Mo(VI) con 5-7 Dibromoxina.

Acido oxálico: Importante enmascarante, sobre todo para cationes del grupo Nb. Una concentración final de 0,055M. (máxima ensayada), no produjo - interferencia en la determinación espectrofotométrica de Mo(VI) con 5-7 Dibromoxina.

Fluoruro: El efecto del anion fluoruro en una concentración final de 0,025M es despreciable ya que se observa un error por defecto en la deter-

minación de Mo(VI) inferior al 1%. Cuando la concentración final es de 0,25M en fluoruro, el error producido es menos del 2%, admisible según el criterio de rechazo aplicado.

EDTA: Este agente complejante, ensayado en concentraciones finales - de 0,002, 0,008 y 0,016 M no supone interferencia ya que en todos los casos, el error obtenido en la determinación espectrofotométrica de Mo(VI) con 5-7 Dibromoxina es inferior al 1%.

Acido Ascórbico: El efecto del ácido ascórbico, interesante agente reductor, se ensayó en concentraciones finales, 0,014, 0,028, 0,07M y 0,14M, no observándose interferencia, hasta concentración 0,07M ya que las absorbancias correspondientes a 50 µg de Mo(VI) en presencia del reductor, eran prácticamente iguales que en ausencia de agente reductor. El error producido en la determinación de Mo(VI) para concentración 0,14M es del 3,8%.

Para la mayor concentración de ascórbico ensayada (0,07M) el error producido en la determinación de 50 µg de Mo(VI), es menor del 1,5%.

Fosfato: Se ensayó, su efecto para concentraciones finales iguales a 0,005, 0,01 y 0,025M, no obteniéndose en ningún caso errores mayores del 1,5% por defecto, error permisible según el criterio de rechazo aplicado.

A modo de resumen, en la Tabla XVIII, se dan las proporciones máximas de elementos interferentes tolerables en la determinación de Mo (VI).

TABLA XVIII

Proporciones de elementos interferentes tolerables en la determinación de Mo (VI).

Elemento	Estado	Relación en peso
		<u>Mo:Metal</u>
Ag(I)	$(\text{NO}_3)\text{Ag}$	1:100 a
Pb(II)	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	1:100 a
Co(II)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:100 a
Ni(II)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:100 a
Mn(II)	$\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$	1:100 a
Cu(II)	CuSO_4	1:100 a
Fe(II)	$(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:500 a
Fe(III)	$(\text{SO}_4)_2\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Interfiere
Cr(III)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	1:100 a
Al(III)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1:20
Sb(III)	Sb_2O_3	1:100 a
Sb(V)	SbCl_5	< 1:50
As(III)	As_2O_3	1:100 a
As(V)	Na_2HASO_4	1:100 a
Ti(IV)	TiO_2	1:100 a
Si(IV)	SiO_2	1:3 a
Sn(IV)	Sn metálico	1:50
Ta(V)	Ta_2O_5	1:40 a
Nb(V)	Nb_2O_5	Interfiere
V(V)	VO_3NH_4	1:2
V(IV)	VO^{2+}	1:150
W(VI)	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Interfiere

TABLA XVIII (CONTINUACION)

<u>Aniones Enmascarantes.</u>	<u>Concentración Molar final.</u>
Trietanolamina	0,067 a
Acido tartárico	0,166 a
Acido oxálico	0,055 a
FNa	0,25 a
EDTA	0,016 a
Acido Ascórbico	0,07
PO_4^{3-}	0,025 a

a : Máxima relación ensayada.

Como se observa en dicha tabla, los elementos que producen interferencia seria son: Fe(III), Nb(V), V(V), y W(VI).

155

B.IV.- ESTUDIO ANALITICO DEL EMPLEO DE
HETEROPOLIACIDOS Nb-Mo PARA LA
DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRI-
CA, INDIRECTA Y AMPLIFICADA DE Nb.

153

IV.A.- ESTUDIO DEL HETEROPOLIACIDO TERNARIO Nb-P-Mo.

En la idea de buscar nuevos métodos más sensibles para el análisis de trazas de Niobio, se consideró importante investigar la vía de los llamados "Métodos de Amplificación", en particular aquellos basados en el hecho de que el Nb(V) podría formar heteropoliácidos con Mo y P (94) ó con Mo solo (187) donde la relación Nb:Mo puede ser muy elevada. La experiencia ganada en la química y determinación espectrofotométrica de Nb y Mo, descritas en capítulos anteriores, es indispensable para abordar con las debidas garantías un tema tan interesante como difícil desde el punto de vista analítico: — aprovechar los complicados sistemas Nb-Mo ó Nb-P-Mo, todavía no bien conocidos químicamente, para poner a punto métodos amplificados de análisis de Nb por medio de la determinación del Mo contenido en tales heteropoliácidos y que se hallaría estequiométricamente relacionado con el contenido en Nb de los mismos.

Hasta la fecha, se conoce la existencia del complejo ternario Niobofosfomolibdico, cuya estequiometría ha sido ya establecida como 1:1:11 (4). Dicho complejo ha sido ya utilizado por Kirkbright (94) para la determinación indirecta de Niobio mediante Espectrometría de Absorción Atómica.

Estos hechos nos llevaron a investigar la posible determinación "amplificada" de Nb, via formación de dicho heteropoliácido ternario, aislamiento del mismo y posterior determinación del Molibdeno por Espectrofotometría de absorción molecular utilizando el método realmente sensible y selectivo de determinación de Mo(VI) con 5-7 Dibromoxina, detallado en el capítulo B.III. Esta determinación indirecta de Nb, es en principio posible por cuanto la mayoría de los heteropoliácidos del Molibdeno (generalmente formados en medios bastante ácidos, y extraíbles en disolventes orgánicos), se pueden descomponer, una vez aislados en sus elementos integrantes por simple tratamiento con soluciones alcalinas (124). El Mo así liberado es el que se determinaría con —

5-7 Dibromoxina.

En consecuencia, el objetivo previo a perseguir, fué : a) formar el correspondiente heteropoliácido; b) aislarlo lo más puro posible en un disolvente orgánico, c) reextraerlo a fase acuosa con una solución alcalina. Finalmente, tras poner el medio ácido adecuado (H_2SO_4 4,5M), extraer el Dibromoxinato de Mo(VI) en cloroformo y proceder a la determinación del Mo como - hemos expuesto en el capítulo B.III.

De este modo, podíamos determinar indirectamente el contenido en — Nb(V) de una muestra desconocida, ya que como hemos dicho con anterioridad - existe una relación estequiométrica, que debe ser conocida, entre el contenido en Nb y el de Mo en tales heteropoliácidos. En el caso expuesto del heteropoliácido Nb-P-Mo cabría esperar un método de determinación de Nb(V), — aproximadamente once veces más sensible que el método directo propuesto en la presente Tesis (capítulo B.II.), con 5-7 Dibromoxina.

En consecuencia, iniciamos, nuestras investigaciones en este campo - utilizando la espectrofotometría extractiva con el citado reactivo para la medición final del contenido en Molibdeno.

IV.A.1.- DETERMINACIÓN INDIRECTA DE NIOBIO POR ABSORCIOMETRIA MOLECULAR VISI-
BLE-ULTRAVIOLETA.

1.1.- Metodología General. Formación y extracción del heteropoliácido ternario Niobofosfomolibdico.

Siguiendo el procedimiento utilizado por Kirkbright (94), se introducen en embudos de decantación de 100 ml y en el orden indicado: 10 ml de solución de Heptamolibdato amónico (conteniendo 10,69 gr/litro de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), cantidades crecientes de solución de Nb (V) (0 - 50 μg totales del mismo), 10 ml de solución de H_2KPO_4 (0,1098 gr/litro) y ácido clorhídrico 6M, y agua destilada suficientes para fijar una concentración final en ácido de 0,5M y el volumen final de la fase acuosa en 24 ml.

Se mezclan bien las soluciones manteniéndolas en contacto durante 5 minutos para dar lugar a la formación del heteropoliácido ternario. En tales condiciones se forman ácido Niobofosfomolibdico, de color amarillo debil, ácido fosfomolibdico, amarillo fuerte, quedando además molibdato libre (incoloro).

A continuación, se elimina el ácido fosfomolibdico (amarillo) por extracción con 2 alícuotas de 25 ml de Acetato de Isobutilo, agitando vigorosamente durante 1 minuto y esperando a la decantación de fases.

Tras separar el ácido fosfomolibdico, se añaden sobre la solución acuosa 10 ml de n-Butanol puro para extraer el ternario (agitando nuevamente durante 1 minuto y esperando a la separación de fases).

Finalmente, una vez separada la fase butanol conteniendo fundamentalmente ácido Niobofosfomolibdico ligeramente amarillo, esta se lava 3 veces con alícuotas de 10 ml de ácido clorhídrico 0,5M saturado en butanol, con el fin

de eliminar el molibdato libre arrastrado a la fase butanólica.

De esta forma, obtenemos una fase orgánica que contiene únicamente ácido Niobofosfomolibdico, preparada para la medida del contenido en Molibdeno por cualquier método de análisis apropiado, ya sea un método espectrofotométrico, adicionando un reactivo selectivo para dicho elemento, o bien utilizando una técnica de Espectrometría Atómica (de Absorción ó de Emisión), en las que se introduce directamente dicha fase orgánica en el atomizador, para su análisis.

Destrucción del Heteropoliácido ternario y formación de Dibromoxinato de Mo(VI).

La fase butanol lavada, obtenida como se indica en el apartado anterior se trata con una solución amoniacal (10 ml de NH_3 3M) agitando 2 minutos.

Se desprecia la fase butanol, y sobre la fase amoniacal resultante, — que contiene el molibdeno, se añaden 10 ml de H_2SO_4 9M, 10 ml de 5-7 Dibromoxina al 0,7% en cloroformo y se agita vigorosamente durante 5 minutos para la extracción del dibromoxinato de Mo.

El contenido en molibdeno se establece midiendo absorbancias a 387 nm para cada extracto clorofórmico, filtrado frente a un blanco análogo, y refiriendo tales valores a la línea de calibrado que para Dibromoxinato de Molibdeno se había obtenido en el capítulo anterior (figura 13).

1.2.- Estudio de algunos factores importantes en la determinación final del molibdeno.

Concentración de NH_3 .

Puesto que la medida final de molibdeno, se realiza en forma de Dibromoxinato, es preciso la descomposición: previa del heteropoliácido en sus componentes, por ejemplo mediante reextracción con amoníaco. Por ello estudiamos la influencia que la concentración de dicha base pudiera tener sobre la extracción del dibromoxinato de Molibdeno (VI).

Como era de esperar, los espectros de absorción en ausencia y en presencia de diversas concentraciones de Nb mostraban el mismo hábito y la misma absorbancia en el máximo ($\lambda = 387 \text{ nm}$), de forma que elegimos una concentración final en NH_3 igual a 1,5M (intermedia entre las que se habían ensayado); es decir, el heteropoliácido se destruiría con 10 ml de NH_3 3M (cantidad perfectamente adecuada para dicho propósito).

Extracción del Mo(VI) con 5-7 Dibromoxina en Butanol.

En la idea de simplificar la metodología, se pensó en, la viabilidad de realizar un lavado de la fase butanol conteniendo el ácido Niobofosfomolibdico con una disolución de ácido sulfúrico 4,5 M (medio de formación del Dibromoxinato de Mo (VI), y que en principio destruiría el heteropoliácido), y después añadir sobre la fase butanólica, 5-7 Dibromoxina sólida para la formación del complejo y la determinación directa del Mo(VI).

Las experiencias previas que se llevaron a cabo pusieron de manifiesto la baja solubilidad del reactivo en butanol, (añadiendo 0,07 gr de reactivo sólido sobre la fase butanol que contenía el ácido Niobofosfomolibdico (10 ml), no se consiguió disolver esa cantidad ni en los 10 ml de butanol, ni en 20 ml más que se añadieron después).

Se preparó una disolución saturada de 5-7 Dibromoxina en butanol — (aproximadamente del 0,13%), y después de realizar la extracción correspondien

te a 50 µg totales de Mo(VI) y su blanco análogo, según el procedimiento detallado en el capítulo B.III., pero con butanol, se observó que blancos y problemas absorbían más de 2 unidades de absorbancia en el máximo ($\lambda = 387 \text{ nm}$), (la absorbancia del problema con Mo (VI) filtrado frente a blanco análogo, - era de 0.1 unidades).

Este hecho concuerda con los resultados obtenidos en la extracción de Nb(V) con 5-7 Dibromoxina, utilizando diferentes disolventes (ver tabla III), en la que queda reflejado que el butanol producía blancos extremadamente altos.

En conclusión: la 5-7 Dibromoxina disuelta en butanol, no extrae adecuadamente el Mo(VI), por lo que es necesario realizar la etapa de destrucción del heteropoliácido con amoníaco y proceder a la extracción del Dibromoxinato de Mo(VI) en cloroformo, según el procedimiento expuesto inicialmente.

En la misma idea de suprimir etapas de manipulación, se intentó destruir el complejo ternario (contenido en la fase butanol), con 10 ml de H_2SO_4 9M agitando durante un par de minutos. Después de separar el butanol, diluir con 10 ml más de H_2O para fijar una concentración 4,5 M en el ácido y finalmente extraer con 10 ml de 5-7 Dibromoxina al 0,7% en cloroformo con el procedimiento establecido.

Los resultados mostraron errores del 15% en la determinación de 5 µg iniciales de Nb(V). Por otra parte, los blancos absorbían más de la unidad, - por lo que dicha idea tuvo que ser desechada.

1.3.- Extracción del Acido Fosfomolibdico con una mezcla n Butanol - Cloroformo en proporción 1:4.

En la búsqueda de simplificar la laboriosa metodología a utilizar,

ensayamos el empleo de un disolvente para la eliminación del ácido fosfomolibdico que, contrariamente al acetato de isobutilo, fuese más denso que el agua.

El disolvente ensayado fue la mezcla n-Butanol: cloroformo en proporción 1:4, que había sido utilizada en principio por Alekseyev (188) para extraer selectivamente ácido fosfomolibdico en presencia de arsenato y silicato, y después han sido varios los autores que la han empleado también con el mismo fin: Así Babko y Shkaravskii (4), Boltz y Simon (124), Kirkbright (119, 189), etc.

El procedimiento de formación y extracción del complejo ternario Niobofosfomolibdico fué el mismo que se ha indicado al principio de este capítulo (pag. 159) unicamente cambiaba el número de lavados necesarios para eliminar el ácido fosfomolibdico formado. Así, utilizando esta mezcla cloroformo-butanol 4:1, se realizaban 3 extracciones con alícuotas de 25 ml de la misma.

Este procedimiento de lavado con butanol/ Cl_3CH presenta la ventaja de una eliminación del ácido fosfomolibdico más facil de realizar por cuanto se elimina la necesidad de cambiar de embudo para las necesarias extracciones subsiguientes (dicha mezcla es más densa que el agua, con lo que la capa orgánica queda en la parte inferior del embudo).

Es interesante consignar que al emplear esta mezcla de lavado aparecía en los embudos de decantación un precipitado amarillo que posteriormente se disolvía al añadir el butanol puro para extraer el Niobofosfomolibdico.

El análisis posterior del Mo en el extracto de butanol demostró que los blancos (sin Nb) contenían gran cantidad de Molibdato libre (del orden de 80-90 μg según la curva de calibrado de la figura 15), siendo muy poco reproducibles los valores de Absorbancia.

Este hecho reseñado está de acuerdo con los resultados obtenidos por

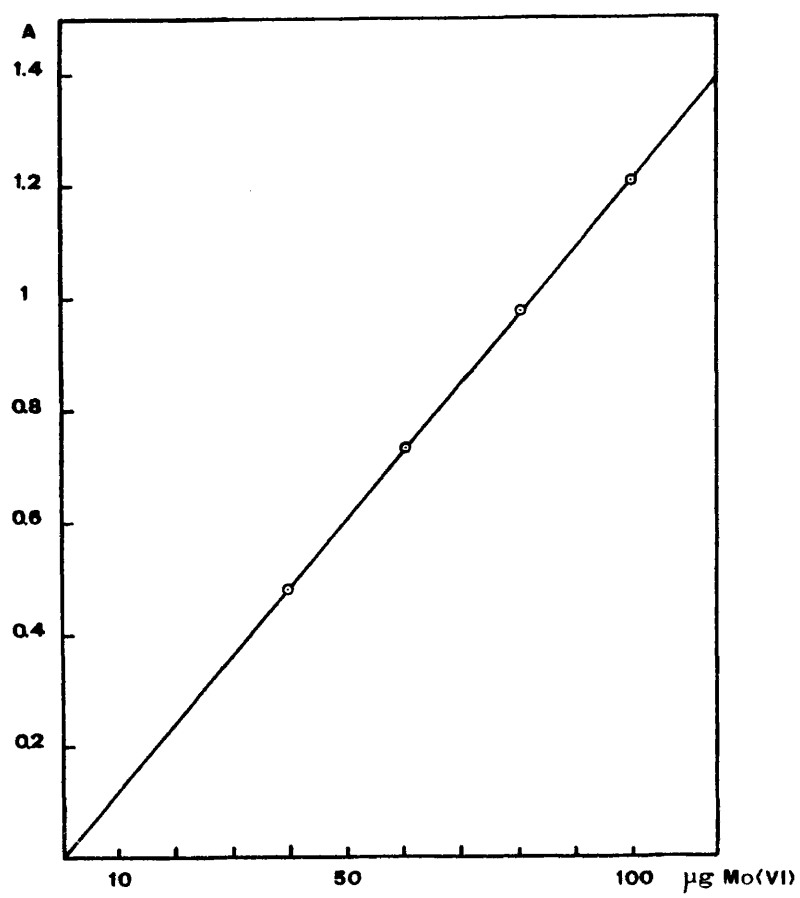


FIGURA 15

Boltz y Simon (124), ya que comprobaron que el Acetato de n-butilo era mucho más selectivo y eficiente en la extracción del ácido fosfomolibdico que la mezcla Butanol - Cloroformo 1:4, ya que el coeficiente de distribución del fosfomolibdico (definido como la concentración total de heteropoliácido en la fase orgánica, dividido por la concentración total del mismo complejo en la fase acuosa) para el primero era de 620 en el rango de 0.08 M a 1 M en HCl (zona de acidez donde trabajamos), mientras que para el segundo era de 1.2 (en el rango de acidez de 0.5 a 1.5 M en HCl). Es de suponer que el acetato de isobutilo (disolvente empleado en nuestras experiencias), se comporte de igual forma que el acetato de n-butilo, ya que se trata de dos ésteres de la misma familia.

Los errores obtenidos en la determinación de 5 µg totales de Nb, que correspondían a 0,21 ppm del metal en la fase acuosa inicial (24 ml), oscilaban entre el 10 - 20% utilizando la mezcla disolvente.

En consecuencia es el acetato de isobutilo el mejor disolvente orgánico de los ensayados para la etapa de separación del ácido fosfomolibdico, antes de la extracción del complejo ternario de Nb.

1.4.- Determinación del Nb(V) por vía indirecta.

En la tabla XIX se recogen los resultados obtenidos en la determinación de cantidades conocidas de Nb(V) a través de la formación y extracción del heteropoliácido ternario Niobofosfomolibdico y con medida final del Mo (VI) como Dibromoxinato de Mo.

En dicha tabla se da también en la última columna los errores correspondientes que indican no solo una pobre exactitud sino sobre todo una precisión claramente deficiente.

TABLA XIX

Resultados obtenidos en la determinación indirecta de Nb(V), lavando con Acetato de Isobutilo.

<u>ug totales Nb(V)</u>	<u>ppm Nb (V) iniciales en 24 ml.</u>	<u>ug Mo teóricos según ampliación 1 : 11</u>	<u>ug Mo obtenidos</u>	<u>% Er</u>
2,5		28,39	25	-11,9
2,5	0,1	28,39	26	-8,4
2,5		28,39	27	-4,9
5,0		56,78	61	+7,4
5,0	0,21	56,78	53	-6,7
5,0		56,78	47	+17,2
10,0		113,56	111	-2,25
10,0	0,42	113,56	98	-13,7
10,0		113,56	108	-4,9

Para completar la evaluación de características analíticas de este método indirecto, se dan en la tabla XX las absorbancias típicas de los blancos (sin Nb) medidas frente a Cl_3CH puro a 387 nm. Como puede verse, el valor de los blancos es tan grande que correspondería a más de 5 ug de Nb extraídos, lo que limita de hecho la sensibilidad del método propuesto. Por otra parte, la notoria irreproducibilidad observada en los valores de estos blancos es otro factor negativo a considerar.

TABLA XX

Contenido en Mo de los blancos de reactivos lavando con Acetato de Isobutilo.

<u>Blanco</u>	<u>Absorbancia</u>	<u>µg Mo sobre C. calibrado.</u>
Nº 1	0,720	59
Nº 2	0,800	65
Nº 3	0,975	80
Nº 4	0,970	80
Nº 5	0,870	72

Con fines comparativos, en la tabla XXI damos los resultados obtenidos en la determinación de 5 y 10 µg de Nb(V) mediante formación y extracción del complejo ternario Niobofosfomolibdico, pero utilizando la mezcla Butanol-Cloroformo. 1:4 para la eliminación del ácido fosfomolibdico. Nuevamente se puede observar la obtención de errores inaceptables.

TABLA XXI

Determinación indirecta de Nb(V) lavando con Butanol-Cloroformo.

<u>µg totales de Nb(V)</u>	<u>µg Mo teóricos según ampliación 1:11</u>	<u>µg Mo obtenidos</u>	<u>% Er</u>
5	56.78	48	-15,5
5	56.78	54	-4,9
5	56.78	50	-11,9
5	56.78	52	-8,4
5	56.78	62	+9,2
10	113,56	120	+5,7
10	113,56	104	-8,4

Los valores de absorbancia de los distintos blancos en tales determinaciones, medidas a 387 nm frente a cloroformo, se recogen en la tabla XXII y — muestran ser aproximadamente el doble de los valores de los blancos característicos cuando se emplea el método de lavado con Acetato de Isobutilo

TABLA XXII

Contenido en Mo de los blancos de reactivos lavando con Butanol - Cloroformo.

<u>Blanco</u>	<u>Absorbancia</u>	<u>ug Mo sobre C. calibrado</u>
Nº 1	1,150	95
Nº 2	1,380	113
Nº 3	1,400	115
Nº 4	1,320	108
Nº 5	1,200	99

IV.A.2.- DETERMINACION INDIRECTA Y AMPLIFICADA DEL NIOBIO POR ABSORCIÓN ATOMICA.

2.1.- Metodología General.-

Como hemos expuesto con anterioridad, Kirkbright y colaboradores (94), han publicado un método analítico amplificado de determinación del Nb midiendo por Absorción Atómica el Mo del extracto de butanol que contiene el heteropoliácido ternario.

En el último intento de controlar al máximo las diversas y complicadas etapas necesarias para la formación del heteropoliácido, su aislamiento, su destrucción posterior, etc., y de este modo tratar de rebajar los blancos, mejorar la exactitud y ganar en reproducibilidad, se utilizó la técnica de Absorción Atómica, menos sensible e intrínsecamente más selectiva que la espectrofotometría con Br_2 oxina, para la medición final del Mo. Sin embargo, no se midió el Mo en la fase de butanol según el método publicado (94) por cuanto el objetivo final (determinación espectrofotométrica con dibromoxina), exige ineludiblemente, como hemos visto, la destrucción del complejo ternario por reextracción a una fase amoniacal. En consecuencia, el procedimiento operatorio seguido fué exactamente el mismo que se ha descrito en la sección anterior respecto a la formación y aislamiento final del heteropoliácido en la fase de butanol. A continuación, y en lugar de nebulizar esta fase en la llama de nitroso-acetileno (94), se reextrae el Mo a una fase fuertemente amoniacal (10 mls de NH_3 9M).—agitando durante 2 minutos para reextraer el Molibdeno a la fase acuosa, (se observa que la fase butanol, inicialmente amarilla por contener heteropoliácido Niobofosfomolibdico, queda incolora indicando la destrucción del complejo ternario). Una vez separadas las dos fases, la acuosa se enrasa a 25 ml con agua destilada en los correspondientes matraces aforados. El contenido en Molibdeno de dichas matraces, se determina por Espectroscopía de Absorción Atómica, nebulizando dichas disoluciones amoniales en una llama reductora óxido nitroso-acetileno, utilizando la línea analítica del molibdeno de 312,3 nm.

Línea de calibrado para Molibdeno.-

En matraces de 25 ml se introducen cantidades crecientes de solución de Mo(VI) para cubrir el rango desde 2 a 30 ppm del elemento; se añaden 10 ml de NH_3 9M saturado en butanol y finalmente se enrasa con agua destilada. Así pues la concentración final en NH_3 es 3,6M y por ello los blancos solo contienen NH_3 3,6M saturado en butanol.

Como la medida final del molibdeno se realizó en un Espectrómetro de Absorción Atómica con llama óxido nitroso-acetileno, el primer paso consistió en optimizar las condiciones instrumentales de medida para dicho elemento — (165)

Las condiciones óptimas seleccionadas fueron:

- Línea analítica : 312.3 nm
- Presión de N_2O : 1.7 Bares
- Presión de Acetileno : 0.6 Bares

Los resultados de absorbancia, medidos frente a blanco análogo, obtenidos para los patrones han sido representados (línea de calibrado), en la figura 16.

2.2.- Estudio de las etapas determinantes de la pureza del heteropoliácido aislado.

Efecto del nº de lavados del ácido fosfomolibdico.

Como ya se ha descrito, el ácido fosfomolibdico, de color amarillo fuerte, se puede eliminar según Kirkbright (94), mediante extracción con 2 alícuo-

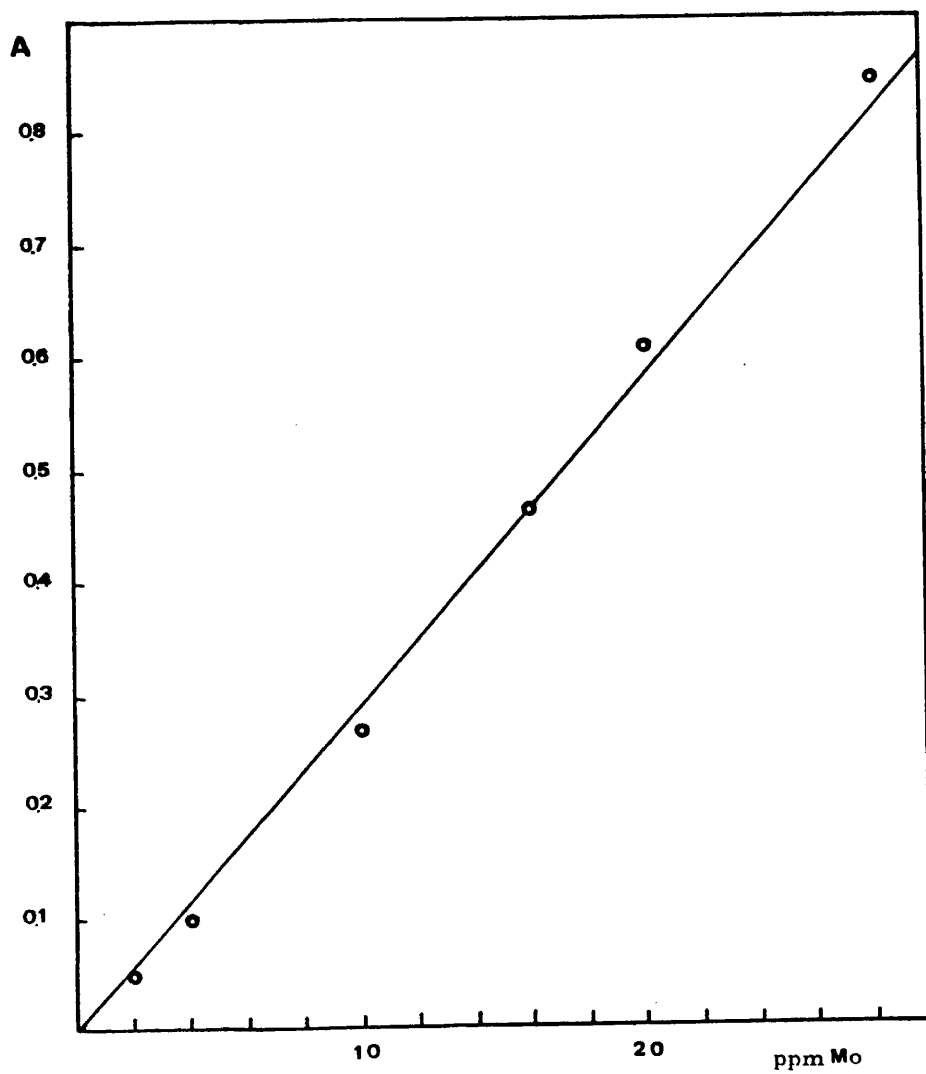


FIGURA 16

tas de 25 ml de Acetato de Isobutilo. Nosotros hemos realizado un estudio donde se comparan los resultados obtenidos al realizar 2 lavados del fosfomolibdico y 3 lavados con HCl de la fase butanol para eliminar el exceso de molibdato (REFERENCIA), con los correspondientes a incrementar en muestras análogas exclusivamente el número de lavados con acetato de isobutilo.

Las muestras objeto de estudio, contenían 10 µg totales de Nb (0.42 ppm en las 24 ml originales), y se sometieron al procedimiento operatorio general, y los resultados obtenidos, se recogen en la tabla XXIII.

TABLA XXIII

Efecto del nº de lavados con Acetato de Isobutilo.

Nº de lavados.	Tipo de Muestra	Absorbancia	Δ Abs	ppm Mo	ppm Mo Teóricas	% Er
2 lavados del fosfomolibdi- co y 3 del bu- tanol (REFE- RENCIA).	Blanco	0.160		4.6		
	0,42 ppm Nb iniciales.	0.280	0.120	4.1	4.5	-8.9
	0,42 ppm Nb iniciales.	0.285	0.125	4.2	4.5	-6.6
3 lavados del fosfomolibdico y 3 lavados del butanol.	Blanco	0.090		3		
	0.42 ppm Nb iniciales.	0.200	0.110	3,6	4.5	-20.0
	0.42 ppm Nb iniciales.	0.205	0.115	3.8	4.5	-15,5

A la vista de los resultados obtenidos, podemos asegurar que aunque un nº mayor de lavados del ácido fosfomolibdico hace rebajar los blancos, no mejora el resultado final del análisis indirecto de Nb, ya que el error cometido por defecto en la determinación es mayor (seguramente debido a la eliminación de niobofosfomolibdico junto con el fosfomolibdico, aparte de la manipulación que supone realizar un lavado más).

Efecto del nº de lavados de la fase butanol.

Para este estudio se comparan los resultados obtenidos cuando se han realizado 2 lavados del ácido fosfomolibdico y 3 lavados de la fase butanol (REFERENCIA), con las muestras en las que se han practicado 2 lavados del fosfomolibdico y 4 lavados de la fase butanol.

En este caso, las muestras sometidas al proceso de formación y extracción del heteropoliácido ternario según el procedimiento general, contenían 30 µg iniciales de Nb(V) (equivalentes a 1,25 ppm del metal en la solución original de 24 ml).

En paralelo con las muestras, se estandarizó el espectrómetro construyéndose la correspondiente línea de calibrado para Mo en la fase acuosa amoniacal (a la cual referir los resultados de absorbancia obtenidos para las muestras).

Las absorbancias y demás resultados encontrados se resumen en la tabla XXIV.

TABLA XXIV

Efecto del nº de lavados de la fase butanol.

Nº de Lavados	Tipo de Muestra	Absorbancia	Δ Abs	ppm Mo	ppm Mo teóricos	% Er
2 lavados del	Blanco	0.055		3,6		
fosfomolibdi- co y 3 lava-	1.25 ppm Nb iniciales.	0.260	0.205	12.8	13.6	-5.9
dos del buta- nol (REFERENCIA)	1.25 ppm Nb iniciales	0.255	0.200	12.6	13.6	-7.3
2 lavados del	Blanco	0.050		3.1		
fosfomolibdi- co y 4 lava-	1.25 ppm Nb iniciales	0.225	0.175	11.0	13.6	-19,1
dos del buta- nol.	1.25 ppm Nb iniciales	0.220	0.170	10.6	13.6	-22.0

La observación de dicha tabla demuestra que, si bien un lavado más de la fase butanol, reduce ligeramente el blanco, no mejora el resultado de la determinación final de Nb a través de este procedimiento indirecto, por cuanto la diferencia entre la cantidad de molibdeno teórico que deberíamos obtener (estequiometría Nb : Mo = 1:11), y la que se obtiene es muy superior a la observada para 3 lavados de la fase orgánica.

Resumiendo las dos experiencias anteriores podemos decir que siguiendo el procedimiento de Kirkbright (94), los errores cometidos en la determina-

ción de Nb(V) oscilan entre un 5 - 9 %, mientras que cuando se incrementa el nº de lavados, ya sea de ácido fosfomolibdico ó de molibdato libre, los errores aumentan y varían desde un 15 a un 20 %.

Teniendo en cuenta el contenido en Molibdeno de los blancos (aproximadamente 3 ppm), y el volumen final donde se encuentra el molibdeno (25 ml), deducimos que la cantidad absoluta de elemento que contienen los blancos es 75 µg totales, cifra completamente acorde con los resultados que nosotros obtuvimos en la sección anterior por Espectrofotometría Extractiva con 5-7 Dibromoxina.

2.3.- Precisión del método con Reextracción.

Así pues, el nº de lavados más conveniente para conseguir resultados aceptables en la determinación de Nb(V) vía formación del heteropoliácido ternario son: dos lavados para extracción del ácido fosfomolibdico (con 2 alícuotas de 25 ml de Acetato de Isobutilo) y tres lavados de la fase butanol (con 3 alícuotas de 10 ml de ácido clorhídrico 0.5 M saturado en butanol).

Aprovechando la experiencia adquirida en la reextracción a una fase acuosa amoniacal del heteropoliácido, se consideró de interés estudiar brevemente un método analítico de Absorción Atómica que utilizase dicha etapa para evitar hacer medidas en fase orgánica (empleo de patrones orgánicos para el calibrado) como una alternativa al método establecido de medidas en fase butanol (94).

En primer lugar se estudió la precisión alcanzable por dicha técnica para la que se analizaron de forma repetitiva 10 µg totales ($<> 0.42$ ppm de Nb en 24 ml de fase acuosa inicial) por el método general descrito.

Los resultados obtenidos para el análisis repetitivo de siete mues

tras, midiendo su absorbancia frente a blanco análogo sin Niobio, se recogen en la tabla XXV, así como el estudio estadístico de las determinaciones.

TABLA XXV

Estudio Estadístico del método

<u>Nº de Muestra</u>	<u>Δ Absorbancia</u>	<u>ppm Mo obtenidos</u>
1	0.115	4.2
2	0.110	4.0
3	0.120	4.4
4	0.115	4.2
5	0.115	4.2
6	0.120	4.4
7	0.110	4.0

Δ Abs=0.115

$$\sigma_{n-1} = \left(\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N-1} \right)^{\frac{1}{2}} = 4.08 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{\sigma_{n-1}}{\bar{x}} \cdot 100 = 3.5 \%$$

A la vista de estos resultados, podemos afirmar que la reproducibilidad del método es aceptable, con un valor de la desviación típica relativa de 3.5%, cifra análoga a la obtenida por Kirbbright y colaboradores en otros — procedimientos similares de determinación de Nb basados en la formación de heteropoliácidos ternarios.

2.4.- Cumplimiento de la ley de Beer para Nb.

Para el establecimiento de dicha ley, se pipetearon y se introdujeron en diferentes embudos de separación: 0; 0.1; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8 y 1 ml de solución de Nb(V) de 50 ppm y se sometieron al procedimiento general de formación y extracción del complejo ternario, y de destrucción del complejo con 10 mls de NH_3 9M para proceder a la medida final del molibdeno por Absorción Atómica en las condiciones experimentales óptimas seleccionadas anteriormente, y previa calibración del espectrómetro con disoluciones patrón de molibdato sódico.

Los resultados obtenidos para las muestras, cuyos valores son una media de dos determinaciones, medidas frente a blanco análogo exento de Niobio, se recogen en la tabla XXVI, donde se refleja también el error teórico para cada cantidad de Nb extraída supuesta la relación estequiométrica Nb:Mo 1:11.

La figura 17 muestra la gráfica de los datos de la tabla XXVI observándose linealidad entre la absorbancia obtenida y la concentración de Nb(V) puesta inicialmente en fase acuosa.

TABLA XXVI

Cumplimiento de la ley de Beer.

<u>ppm Nb inicia- les</u>	<u>Δ Absorbancia</u>	<u>ppm Mo obtenidas S.C. Calibrado</u>	<u>ppm Mo teóricas según relación 1:11</u>	<u>% Er teorico</u>
0.21	0.055	2.0	2.3	-11.9
0.42	0.115	4.2	4.5	-7,5

TABLA XXVI (Continuación)

<u>ppm Nb</u> <u>inicia-</u> <u>les.</u>	<u>Δ Absorbancia</u>	<u>ppm Mo obtenidas</u> <u>S.C. Calibrado</u>	<u>ppm Mo</u> <u>Técnicas según</u> <u>relación 1:11</u>	<u>% Er</u> <u>teórico</u>
0.83	0.235	8.6	9.1	-5.3
1.25	0.350	12.8	13.6	-6.1
1.66	0.465	17.0	18.2	-6.4
2.08	0.560	20.6	22.7	-9.8

La determinación indirecta de Nb(V), mediante Espectrometría de Absorción Atómica es aproximadamente igual de sensible que la determinación de Nb(V) con 5-7 Dibromoxina por Espectrofotometría Extractiva Visible- ultravioleta, ya que la concentración de Nb(V) necesaria para producir un 1% de Absorción $< > 0.0044$ unidades de Absorbancia, (referida a los 10 ml de fase orgánica finales, butanol y cloroformo respectivamente en cada uno de los métodos, es 0.037 y 0.035 ppm de dicho elemento.

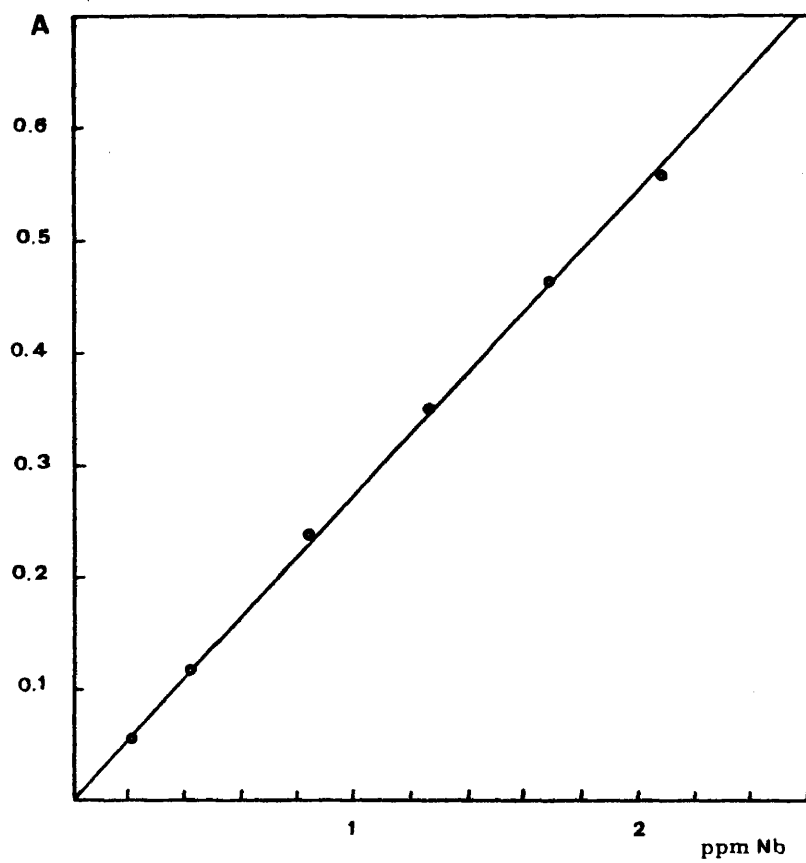


FIGURA 17

IV.A.3.- CONCLUSIONES FINALES.

Del detallado estudio realizado sobre la posible determinación espectrofotométrica de Niobio, vía formación del heteropoliácido ternario Niobofosfomolibdico, podemos concluir que:

- a) Los errores obtenidos en la determinación de Nb(V) por la referida vía indirecta y realizando la medición final del Mo(VI) por espectrofotometría extractiva con Dibromoxina, resultan ser inaceptablemente elevadas, debido sobre todo a la elevadísima señal que producen los correspondientes "blancos". Por desgracia, tales errores son del mismo orden de magnitud, utilizando cualquiera de los disolventes recomendados para la separación previa del ácido fosfomolibdico, siendo preferible el acetato de isobutilo (proporciona blancos más bajos).
- b) Los cambios intentados en la metodología general (supresión de etapas, número de lavados, tipo de disolvente empleado para tales lavados, etc.), no conducen a una mejora en la exactitud de los resultados. En otras palabras, la formación y aislamiento del ternario son extremadamente críticas y es preciso ajustar rigurosamente las condiciones experimentales y las manipulaciones, un tanto laboriosas, para conseguir resultados analíticamente útiles.

La gran dispersión de absorbancias observada, especialmente patente en los valores obtenidos en medidas repetitivas de los "blancos" correspondientes, avala la afirmación anterior y explica los deficientes resultados analíticos encontrados.

- c) La inviabilidad de la determinación final del Mo(VI) del heteropoliá

cido ternario, ya aislado, por espectrofotometría extractiva con 5-7 Dibromoxina no significa que dicha medición no pueda alcanzarse con buenos resultados analíticos por otro procedimiento. De hecho, si dicha determinación final del Mo(VI) se lleva a cabo por Absorción Atómica, ya sea nebulizando directamente la fase de butanol (94), ó bien la fase acuosa amoniacal que contiene el Mo(VI) reextraído, los resultados son satisfactorios.

La explicación de este hecho experimental ha de buscarse fundamentalmente en dos aspectos diferenciadores: en primer lugar la señal analítica de los "blancos" correspondientes a la Espectrometría Extractiva con Dibromoxina es mucho más elevada que en A.A. como consecuencia de la menor sensibilidad y mayor selectividad de esta última técnica respecto a la determinación de Mo(VI). En segundo lugar, en el método establecido de Absorción Atómica (94), el extracto del ternario en butanol se atomiza directamente en la llama, en tanto que por Espectrofotometría Extractiva no solo es necesaria una reextracción previa a fase acuosa sino además, una nueva extracción con Dibromoxina; esto complica excesivamente la metodología y las manipulaciones con el correspondiente aumento del riesgo de error e irreproducibilidad..

En Resumen: El procedimiento de determinación indirecta de Nb(V) por formación previa de Niobofosfomolibdico, de relación estequiométrica Nb:Mo 1:11 que permitiría la correspondiente amplificación, y posterior medida del Mo(VI) contenido en dicho complejo por Espectrofotometría con 5-7 Dibromoxina en cloroformo, no es recomendable para el análisis de Nb(V). Sin embargo, si dicha medida final se realiza por A.A. (sea de forma directa en la fase de butanol ó tras re-extraer el Mo(VI) a la fase acuosa), el método es satisfactorio por cuanto es muy sensible y proporciona una exactitud y precisión

- 182 -

perfectamente aceptables en este tipo de análisis.

IV.B. ESTUDIO DEL HETEROPOLIACIDO BINARIO Nb-Mo.

Según T. Matsuo, J. Shida y S. Kudo (187); el Ta se puede determinar por Espectrometría de Absorción Atómica a través de la formación y extracción de un heteropoliácido binario de Tántalo y Molibdeno, de estequiometría desconocida. Dichos autores señalan de pasada en su trabajo que el Niobio producía interferencia por formación de un heteropoliácido análogo, y la sensibilidad de la posible determinación de Nb sería unas cinco veces peor que la determinación de Tántalo.

En principio, este hecho nos llevó a pensar en la posibilidad de poner a punto un nuevo método de determinación de Nb más sencillo que el utilizado por Kirkbright (ya que este requería la formación de un heteropoliácido ternario de Niobio con Fósforo y Molibdeno (94) cuyo aislamiento para la posterior determinación indirecta de Nb a través de medidas de molibdeno implica una excesiva manipulación, como hemos visto).

Anteriormente Guyon y colaboradores (190), habían determinado por absorciometría, Niobio en forma de ácido Molibdo-Nióbico reducido, sí bien no habían realizado ningún estudio acerca de la posible estequiometría de tal complejo binario reducido. Asimismo los citados autores (191), consiguieron dos años más tarde determinar Tántalo, también espectrofotométricamente a partir de ácido molibdotantálico reducido, y en este caso, daban como cierta la relación estequiométrica Nb:Mo - 1:12 en el complejo reducido.

Todos estos antecedentes parecen indicar claramente la formación de un complejo binario entre el Ta y el Mo, capaz de extraerse en MIBK ó bien de reducirse en presencia de Sn(II), dando lugar a una especie reducida estequiométrica Ta:Mo bien definida. Sin embargo no estaba claro en el caso del Nio-

bio la formación y extracción de un complejo binario Nb-Mo, como tampoco lo es taba la formación de una especie reducida Niobio-Molibdeno con una estequiometría determinada (podría tratarse de una reducción de Molibdeno a "azul de Mo" provocada por un agente reductor como es el Sn(II), pero catalizada por la presencia de Niobio).

Ante tales hechos y en nuestro propósito de utilizar las "Reacciones Amplificadas" con el fin de determinar Niobio con una sensibilidad superior a la alcanzada en el método espectrofotométrico propuesto con 5-7 Dibromoxina - (Capítulo B.II.), iniciamos el estudio de la posible determinación de Nb vía formación y posible extracción de un heteropoliácido binario Niobomolibdico.

Dicho estudio se realizó en dos direcciones:

a) Con reducción del posible binario Nb-Mo, puesto que ya había sido - descrito en el método espectrofotométrico antes aludido (190).

b) Sin reducción, tratando de formar y aislar de forma directa el hipotético complejo Nb-Mo.

B.1.- Complejo binario Nb-Mo reducido.

1.1.- Estudios preliminares.-

El supuesto complejo binario Niobomolibdico, se forma por reacción de solución de Nb(V) y de Molibdato amónico en medio francamente ácido, como suele ocurrir en la formación de todos los heteropoliácidos. Según las experiencias de Guyon (190), la acidez óptima de formación del mismo se encuentra entre pH 1 y 2 (equivalente, según nuestras experiencias, a una concentración en H_2SO_4 entre 0.1 y 0.35 M). Sin embargo, la reducción selectiva del mismo con fines -

analíticos requiere condiciones más drásticas. En efecto: el ácido molíbdico en exceso necesario para la formación de la especie Niobomolíbdico, se reduce más fácilmente cuanto menor es la acidez del medio, de tal manera, que si la reducción se realiza al pH óptimo de formación del heteropoliácido la absorbancia obtenida (a 725 nm, correspondiente al "azul de molibdeno" formado) sería la suma de las absorbancias correspondientes a las dos especies reducidas; es decir, el ácido molíbdico libre y a la especie Niobomolíbdico formada. En resumen, trabajando en el pH óptimo de formación del complejo binario — la absorbancia de los blancos es tan elevada que hace inviable la determinación espectrofotométrica de Nb como ácido Molibdonióbico reducido.

Por otra parte, una concentración demasiado elevada en ácido puede llegar a destruir el heteropoliácido formado si en esas condiciones se dejara transcurrir un periodo de tiempo excesivamente largo antes que actuara el agente reductor sobre el Mo (VI).

Así, Guyon, estableció como idónea una concentración aproximadamente 0,8 M en H_2SO_4 para reducir selectivamente la especie Niobomolíbdico sin que se produjera la reducción simultánea del ácido molíbdico.

En nuestras experiencias previas por esta línea, comprobamos que, — efectivamente, una concentración en ácido sulfúrico comprendida entre 0.8 - 0.9M antes de la adición del agente reductor, era adecuada para alcanzar una selectiva reducción de la especie formada Niobomolíbdico, y unos blancos espectrofotométricos relativamente bajos.

En la tabla XXVII, se recogen los resultados de absorbancia obtenidos por nosotros a 725 nm para la especie Nb-Mo formada inicialmente en acidez sulfúrica 0.3M y reducida posteriormente en diferentes concentraciones de ácido sulfúrico. El procedimiento operatorio empleado fué el siguiente: se intro-

ducen en matraces de 25 ml 10 ml de solución 0.2 M de Molibdato $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$; 0.2 ml de H_2SO_4 concentrado y 1 ml de solución de Nb(V) de 100 ppm. Se espera 15 minutos para dar lugar a la formación de la especie binaria. A continuación se añaden cantidades variables de H_2SO_4 5M e inmediatamente y con una microbureta, 0.5 ml de solución de Sn^{2+} al 2%, llevando hasta el enrase con agua destilada y realizando los correspondientes espectros de absorción molecular de los blancos y las muestras.

TABLA XXVII

Efecto de la concentración de H_2SO_4 sobre la reducción de la especie Nb-Mo formada en acidez sulfúrica 0.3M.

<u>ml H_2SO_4 5M añadidos</u>	<u>[H_2SO_4] final M</u>	<u>Δ Abs (del complejo frente a blanco análogo)</u>
1.8	0.5	Se reducen ambas
2.5	0.64	"
3.2	0.78	"
3.6	0.86	0.610
3.7	0.88	0.680
3.8	0.90	0.690
3.9	0.92	0.590
4.0	0.94	0.415

Los resultados, reduciendo la especie binaria Nb-Mo en la misma acidez en que se formaba, se reflejan en la tabla XXVIII y demuestran que es preciso formar el binario a baja acidez antes de acidular y proceder a la reducción - del mismo, (contra lo que puede parecer a primera vista, una concentración — 0.6M en H_2SO_4 no es la ideal, ya que su blanco respectivo muestra una absor-

bancia mayor de la unidad).

TABLA XXVIII

Estudio de la reducción de la especie Nb-Mo en la misma acidez en que se formó:

M en H_2SO_4	Δ Abs (Del complejo frente a blanco análogo)
0.6	0.820
0.8	0.320
0.85	0.230
0.9	0.240

Del modo de operar de Guyon (190), parece deducirse la existencia de factores cinéticos de fundamental importancia desde el punto de vista analítico, al incrementar la acidez del medio: Una vez formado el complejo binario, su destrucción al aumentar la $[H^+]$, es lenta de forma que se puede acidular para impedir la reducción del MoO_4^{2-} sin que de forma inmediata se destruya el complejo.

Para asegurar esta importante conclusión, se repitieron con todo cuidado dos experiencias: reducción de la posible especie binaria desde H_2SO_4 — 0.8M, y formación del posible complejo Nb-Mo en acidez sulfúrica 0.3M, reduciéndola después en H_2SO_4 0.8M. Se utilizó como reductor 0.5 ml de solución de Sn^{2+} al 1%, y la cantidad de Nb(V), fué de 2 ppm (50 $\mu g/25$ ml) en ambos casos.

Los resultados demostraron, como se ve en la tabla XXIX, que aunque la

absorbancia neta obtenida para el complejo es menor en la segunda forma de proceder, el blanco presenta una absorbancia perfectamente aceptable en tanto que por la primera vía la absorbancia del blanco es de 0.480, mayor que la absorbancia neta del complejo reducido.

Queda pues demostrado, que la reducción del complejo binario se puede realizar en acidez más alta a la de su formación, si la reducción se efectúa inmediatamente después de la adición del ácido.

TABLA XXIX

		<u>Absorbancia</u>
1ª EXPERIENCIA	Blanco	0.475
	Muestra frente a Blanco	0.320
	Muestra frente a H ₂ O	0.790
2ª EXPERIENCIA	Blanco	0.090
	Muestra frente a blanco	0.242
	Muestra frente a H ₂ O	0.330

1.2.- Selección de las condiciones óptimas de formación y reducción de la especie binaria Nb-Mo.

Una vez comprobado que era preferible formar la especie en una acidez determinada, y después proceder a su reducción en una acidez superior (con el fin de no reducir el molibdato libre presente), se pensó que sería conveniente establecer separadamente el pH de formación por un lado y por otro la cantidad de ácido sulfúrico necesaria para hacer selectiva la reducción. Otras variables estudiadas fueron: el tiempo de formación óptimo, la concentración de molibda-

to necesaria para la formación de dicha especie, etc.

Estudio del pH óptimo de formación de la especie Nb-Mo.

Se utilizó solución de molibdato amónico 0.1 M ya que en experiencias previas realizadas con molibdato 0.2 M se observó que era necesario realizar la reducción en una acidez muy alta para conseguir un blanco espectrofotométrico bajo (con el consiguiente riesgo de destrucción del posible binario formado).

Se estudiaron los pH siguientes: 0.5; 0.8; 1; 1.1; 1.4 y 2.

El orden de adición utilizado y el modo operatorio fué el siguiente:
En matraces de 25 ml se añaden: 50 μg de Nb(V), 10 ml de solución de Molibdato (MoO_4^{2-}) 0.1M, y la cantidad necesaria de H_2SO_4 1M para alcanzar el pH deseado. Después de esperar 15 minutos para dar lugar a la formación del supuesto complejo, se añaden 3 ml de H_2SO_4 5M con una pipeta-jeringa, e inmediatamente después, y con una jeringa hipodérmica (190), 1 ml de solución de Sn^{2+} al 0.5%, enrasando rápidamente con agua destilada hasta 25 ml. A continuación se realizan los espectros de absorción visible-UV de las muestras y de sus blancos respectivos.

El máximo de absorción aparece a 725 nm y los resultados concretos obtenidos para cada uno de los pH estudiados, se recogen en la tabla XXX.

TABLA XXX

Estudio del pH óptimo de formación (tiempo de formación: 15 minutos)
de la especie binaria.

<u>pH</u>	<u>Abs Blanco</u>	<u>Abs Muestra</u>	<u>Δ Abs</u>
0.5	0.000	0.000	0.000
0.8	0.030	0.110	0.100
1.0	0.020	0.110	0.100
1.1	0.065	0.220	0.185
1.4	0.035	0.215	0.165
2	0.840	0.855	0.015

De la observación de la tabla, podemos ver que a pH demasiado bajos o demasiado altos prácticamente no se forma la especie binaria, siendo el pH óptimo de su formación entre 1.1 y 1.4.

A continuación, se repitió el mismo estudio del pH óptimo de formación de la especie binaria, pero dejando transcurrir solamente 10 minutos antes de realizar la reducción. Los resultados obtenidos, que se recogen en la tabla—XXXI, indican que el pH = 1.5, es el mejor, aunque habría que optimizar la cantidad de H_2SO_4 5M necesaria para rebajar el blanco sin destruir la especie formada.

TABLA XXXI

Estudio del pH óptimo de formación (tiempo de formación: 10 minutos).

pH	Abs Blanco	Abs Muestra	Δ Abs
0.8	0.025	0.175	0.155
1.0	0.045	0.270	0.245
1.1	0.140	0.400	0.285
1.4	0.810	1.170	0.370
1.5	0.860	1.300	0.440
2	1.340	1.420	0.080

Es importante resaltar que los datos de absorbancia de la muestra frente al blanco, no suelen coincidir siempre con la diferencia de las absorbancias respectivas medidas individualmente frente a agua. Además el Δ Abs observado para 10 min. de formación es netamente superior al correspondiente a 15 minutos ensayado previamente. Todo ello nos lleva a concluir el carácter fuertemente cinético de la reacción en estudio y en definitiva, a que las condiciones experimentales deber ser críticas a la hora de poner a punto un método espectrofotométrico basado en dichas reacciones.

Efecto de la concentración de Molibdato.-

Fijando un tiempo de formación del posible complejo de 10 minutos y un pH de formación de 1.5, manteniendo todos los reactivos en los valores mencionados al principio del apartado 8.1.2. (estudio del pH óptimo de formación) se estudió el efecto de variar la cantidad de Molibdato 0.1 M añadida (desde 5 hasta 12 ml de dicha disolución).

Los resultados obtenidos (ver tabla XXXII) demuestran que la cantidad óptima son 8 ml de Molibdato 0.1M ya que los blancos se mantienen relativamente bajos y parece formarse casi de forma total el posible complejo, aunque la máxima formación se observa para 9 mls de Molibdato 0.1M.

TABLA XXXII

Estudio del efecto de la concentración de Molibdato.

<u>ml de Molibdato 0.1M</u>	<u>Abs Blanco</u>	<u>Abs Muestra</u>	<u>Δ Abs</u>
5	0.005	0.095	0.085
7	0.075	0.305	0.230
8	0.110	0.375	0.270
9	0.350	0.620	0.305
10	0.510	0.765	0.270
12	0.905	1.100	0.150

Optimización de condiciones experimentales.-

Una vez fijada la cantidad de molibdato en 9 ml, y todos los demás reactivos en los valores antes detallados, se estudió nuevamente el pH óptimo de formación. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla XXXIII, comprobándose el pH = 1.4 - 1.5 como el más idóneo para la formación del heteropoliaído.

TABLA XXXIII

Estudio del pH de formación con 9 ml de Molibdato 0.1 M.

<u>pH</u>	<u>Abs Blanco</u>	<u>Abs Muestra</u>	<u>Δ Abs</u>
0.85	0.035	0.175	0.160
1.1	0.030	0.235	0.205
1.3	0.260	0.480	0.220
1.4	0.410	0.745	0.330
2	0.465	0.440	—

Trabajando con 9 ml de Molibdato 0.1 M y a pH = 1 M, se estudió el tiempo necesario para la formación de la especie binaria Nb - Mo. Todas las de más variables se mantuvieron constantes, (la cantidad de Nb(V) fué como en todas las experiencias anteriores de 2 ppm finales, es decir , 50 µg/25 ml.

La tabla XXXIV ilustra los resultados de absorbancia encontrados, que muestran con toda claridad la naturaleza cinética de las reacciones en estudio, siendo necesario un tiempo mínimo de 10 - 12 minutos para garantizar las mejores señales de absorción.

TABLA XXXIV

Estudio del tiempo de formación de la especie binaria.

<u>Tiempo (minutos).</u>	<u>Δ Abs</u>
5	0.220
7	0.250

TABLA XXXIV (CONTINUACION)

<u>Tiempo (minutos).</u>	<u>Δ Abs</u>
10	0.300
12	0.365
15	0.280

Como puede verse, el control de esta variable tiempo es primordial para obtener una reproducibilidad de resultados aceptable.

Efecto del H_2SO_4 añadido para la reducción posterior.

La experiencia se realizó a pH = 1.4 con 9 ml de Molibdato 0.1 M y dejando transcurrir 10 minutos para la formación del posible heteropoliácido. — Los resultados obtenidos para 3; 3,5; 4 y 5 ml de H_2SO_4 5 M, se recogen en la tabla XXXV.

TABLA XXXV

Estudio de la cantidad óptima de H_2SO_4 5 M para la reducción (pH=1.4).

<u>Cantidad H_2SO_4 5M (ml)</u>	<u>Abs Blanco</u>	<u>Abs Muestra</u>	<u>Δ Abs</u>
3	0.385	0.665	0.280
3,5	0.215	0.475	0.260
4	0.180	0.345	0.165
5	0.075	0.190	0.110

La observación de dicha tabla muestra que entre 3 y 3,5 ml de H_2SO_4 5 M está la cantidad óptima del ácido, aunque los blancos que se obtienen — son aún ligeramente altos.

Puesto que las variables del sistema están interrelacionadas, la técnica clásica de ir fijando todas las variables excepto una, puede aquí no conducir a las condiciones óptimas. De hecho comprobamos que cuando la formación del heteropoliácido se realizaba a pH = 1,1 pero con tiempo de formación de 15 minutos, los resultados eran incluso mejores que a pH = 1,4 para el mismo tiempo (ver tabla XXX).

Por esta razón se ensayó también la formación a pH = 1,1 con el resto de las demás variables constantes como en la experiencia anterior estudiando el efecto de la cantidad de ácido sulfúrico 5 M necesaria para reducir selectivamente la especie binaria. Como se ve en la tabla XXXVI, las cantidades de ácido sulfúrico ensayadas fueron: 2; 2,5; 3 y 3,5 ml.

TABLA XXXVI

Estudió de la cantidad óptima de H_2SO_4 5 M para la reducción (pH=1.1)

Cantidad H_2SO_4 5 M (ml)	Abs Blanco	Abs Muestra	Δ Abs
2	0.160	0.560	0.470
2,5	0.060	0.350	0.300
3	0.060	0.280	0.260
3.5	0.025	0.150	0.120

Los resultados obtenidos indican que el uso de pH = 1.1 y 2.5 ml de

H_2SO_4 5 M antes de la adición del agente reductor, proporciona iguales o mejores resultados que el empleo de $\text{pH} = 1.4$ para la formación y 3 ml de H_2SO_4 5 M (condiciones "óptimas" previas), ya que la absorbancia neta obtenida para el complejo es del orden de 0,300 en ambos casos, pero los blancos varían desde 0.060 (a $\text{pH} = 1.1$) hasta 0.385 (trabajando a $\text{pH} = 1.4$).

También podemos observar, como hemos comentado antes, que la absorbancia del complejo filtrado frente al blanco, no coincide con el valor que correspondería a la diferencia de las absorbancias de la muestra y del blanco - filtrados frente a agua.

Procedimiento recomendado.-

Teniendo en cuenta los resultados observados anteriormente para la formación y reducción de la especie binaria, el modo operatorio recomendable para alcanzar la máxima sensibilidad en la correspondiente determinación espectrofotométrica de Nb(V) es el siguiente: En matraces de 25 ml se introduce (por este orden) la cantidad necesaria de solución de Nb(V) de 500 ppm con una micropipeta. (desde 0.05 a 0.25 ml), 9 ml de solución de molibdato 0.1 M y la cantidad de H_2SO_4 1 M necesaria para alcanzar $\text{pH} = 1.1$. Después de dejar transcurrir 10 minutos para la formación de la especie binaria, se añaden 2,5 ml de H_2SO_4 5 M, e, inmediatamente después, y con una jeringa hipodérmica, 1 ml de solución de Sn^{2+} al 0,5 %, enrasando rápidamente con agua destilada hasta 25 ml y midiendo la absorbancia de cada muestra y del blanco análogo a 725 nm inmediatamente.

B.1.3.- Cumplimiento de la ley de Beer.-

Aplicando el procedimiento espectrofotométrico mencionado antes, y trabajando con cantidades crecientes de solución de Nb, observamos que se cumplía

la ley de Beer, desde 0.5 a 3 ppm del metal (máxima cantidad ensayada). La sensibilidad alcanzada en términos del coeficiente de extinción molar, es $1,6 \cdot 10^4$ l.mol⁻¹.cm⁻¹.

Los valores de absorbancia obtenidos para cada uno de los puntos de la línea de calibrado, así como para el blanco anábogo, se encuentran en la tabla XXXVII y han sido representadas en la figura 18.

TABLA XXXVII

Cumplimiento de la ley de Beer.

<u>ppm Nb(V)</u>	<u>Absorbancia</u>	<u>Δ Abs</u>
0	0.060	0
0.5	0.130	0.070
1	0.230	0.170
1.5	0.310	0.250
2	0.440	0.380
2.5	0.470	0.410
3	0.550	0.490

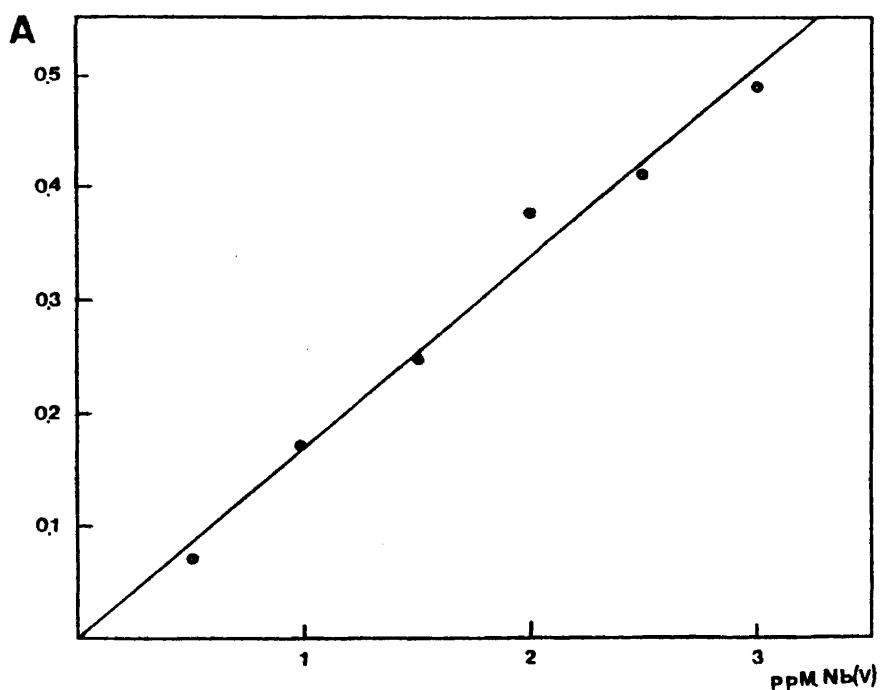


FIGURA 18

Comparando la sensibilidad alcanzada en la determinación espectrofotométrica de Nb(V), vía formación y reducción de una especie binaria Nb - Mo ($\epsilon = 1,6 \cdot 10^4 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), con la obtenida en la determinación extractivo-espectrofotométrica de Nb(V) con 5-7 Dibromoxina ($\epsilon = 1,3 \cdot 10^4 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), observamos que prácticamente no se ha ganado nada en sensibilidad, y sin embargo, este proceso de formación y reducción del heteropoliácido binario, presenta el inconveniente de una gran falta de reproducibilidad, si no se extreman las condiciones en que se efectúa la formación y reducción de tal especie (utilización de jeringas hipodérmicas, y medida de la absorbancia de la especie reducida a 725 nm, inmediatamente después de enrasar el matraz que la contiene, tiempos de formación, etc.).

B.1.4.- Extracción de la especie binaria Nb-Mo reducida.

En la idea de aumentar la sensibilidad de la determinación de Nb(V) - utilizando la formación y reducción de la especie binaria y mejorar la reproducibilidad se intentó la extracción en disolventes orgánicos.

Los disolventes ensayados fueron: el butanol y la metil- isobutil - cetona. Especialmente el butanol se ha mostrado como un excelente extractante de numerosos heteropoliácidos (123), siendo la MIC, el disolvente orgánico - utilizado para extraer complejos binarios Ta - Mo y Nb - Mo (187).

Las experiencias preliminares con MIC revelaron que bastaban 20 ml del citado disolvente y una agitación manual de unos cinco minutos para la completa extracción de la especie reducida (las fases acuosas después de la extracción, quedaban amarillas y una nueva alícuota de 10 ml de MIC, tras nueva agitación, no extraía nuevas cantidades observables de azul de Mo).

Las fases orgánicas extraídas correspondientes a los blancos también - eran de color azul (es decir, también había reducción en ausencia de Nb, lo que suponía blancos espectrofotométricos muy elevados). Por ello la técnica de medida fué aquí la determinación del Mo extraído por Espectrometría de Absorción Atómica con llama aire - acetileno, (midiendo en la línea analítica del - molibdeno λ : 312,3 nm).

Los resultados obtenidos demostraron una gran irreproducibilidad en - tales experiencias debido a que la separación de las fases acuosa y orgánica no es rápida (una buena separación exige horas), acumulándose la coloración azul en la interfase de ambas capas. En resumen: el complejo binario reducido parece ser poco soluble en MIC originando suspensiones responsables de la falta - de precisión observada y haciendo inviable el empleo de la MIC con fines analí

ticos.

Con respecto al otro disolvente, el butanol, en primer lugar se hizo una experiencia comparativa trabajando solamente con blanco de reactivos. El modo de realizar la experiencia fué el siguiente: En dos matraces de 25 ml se añaden 10 ml de solución de molibdato 0.2 M, 1 ml de H_2SO_4 2 M, y se deja esperar 10 minutos. Después se añaden 4 ml de H_2SO_4 5 M y 0,5 ml de solución de Sn^{2+} al 1%, enrasando finalmente a 25 ml. En un caso, se midió el espectro de absorción molecular en la disolución acuosa, y en el otro, la fase acuosa obtenida se extrajo con 10 ml de Butanol.

Se observó que: 1º) La disolución blanco sin extraer presentaba un color verdoso cuya absorbancia, medida frente a agua a 725 nm, era de 0.250.

2º) La disolución blanco extraída en butanol mostraba color azul y su absorbancia a 725 nm, era de 0.940. Asimismo se comprobó que - nuevas adiciones de dos alícuotas de 10 ml de butanol a la fase acuosa "blanco" daban lugar a fases orgánicas intensamente coloreadas de azul.

En otras palabras: era impensable una extracción selectiva del complejo binario reducido, ya que siempre vendría acompañado por una enorme cantidad de "Azul de Mo" proveniente del exceso de molibdato.

Nuestras experiencias pues, nos llevan a pensar que la especie extraída en butanol no es un complejo reducido Nb - Mo, sino simplemente "Azul de Mo". El butanol se comporta como si exaltara el poder oxidante del Mo(VI) haciendo que su reducción por Sn(II) sea más fácil, y no precise del concurso de la presencia de Nb(V).

Puesto que el elemento a determinar era precisamente el Nb, este camino

fué desechado definitivamente.

B.1.5.- Extracción de la especie binaria Nb-Mo sin reducir.

La evidencia de que la especie binaria Nb-Mo se reducía en condiciones diferentes a los "blancos" llevaba a que de alguna forma se originaba un heteropoliácido Nb-Mo. Los resultados negativos en la extracción de tal especie reducida nos llevaron a estudiar como etapa final la posible extracción de tal especie de forma directa, sin reducción alguna. Dicho estudio se llevó a cabo mediante Espectrometría de Absorción Atómica con llama, en la idea de poner a punto un método de determinación indirecta de Nb(V) vía formación de una especie binaria Nb-Mo en fase acuosa, aislamiento de la misma por extracción en una fase orgánica y medida del Mo contenido en la misma por A.A. (que debería estar relacionado estequiométricamente con el Nb extraído).

La formación y posibilidades de aislamiento por extracción del heteropoliácido Nb-Mo se intentó en dos medios ácidos diferentes: en ácido sulfúrico y en clorhídrico.

a) Extracción con MIC desde medio sulfúrico.

Siguiendo la metodología de Matsuo y colaboradores (187), se procedió a formar y extraer la supuesta especie Nb - Mo desde medio sulfúrico, ya que la disolución patrón de Nb(V) se había preparado en ácido sulfúrico concentrado con el fin de evitar la hidrólisis del metal.

En las primeras experiencias realizadas se utilizó el siguiente procedimiento operatorio: En embudos de separación de 100 ml se añadían 10 ml de solución de Molibdato 0.2 M (purificado desde medio sulfúrico 0.1M, para evitar las posibles interferencias de Si, Ge, etc. contenidos en el molibdato reactivo),

1 ml. de solución de Nb(V) en H_2SO_4 4M, que contenía 25 ppm del elemento, la cantidad de ácido sulfúrico 2M necesaria para alcanzar la acidez deseada, y finalmente agua destilada hasta completar 20 ml de fase acuosa.

Se espera 15 minutos y se añaden 20 ml de MIC agitando mecánicamente durante otros 15 minutos. A continuación se lavan las fases orgánicas 3 veces con alícuotas de 25 ml de ácido sulfúrico saturado en MIC (de las concentraciones correspondientes en cada caso), y las fases orgánicas, se nebulizan directamente en la llama Aire/Acetileno del Espectrómetro de Absorción Atómica para determinar su contenido en Mo.

Este contenido en Mo se determina por referencia a una curva de calibrado realizada con patrones de $Mo(CO)_6$ disueltas en MIC en las condiciones óptimas de medida para el elemento Mo(192).

Las concentraciones en H_2SO_4 estudiadas: 0.15; 0.25; 0.35; y 0.45 M - mostraron inicialmente que una concentración 0.25 M en dicho ácido parecía ser la óptima, aunque los resultados no eran reproducibles en absoluto. Así, para la misma experiencia realizada por duplicado, se obtenía diferente tipo de amplificación ó relación Nb:Mo en la fase orgánica. En un caso se obtuvo una relación 1:8.7 y en otro 1:10.85.

Por otra parte, cuando se intentó estudiar la cantidad óptima de molibdato 0.2M utilizando la concentración de H_2SO_4 0.25M, de todas las cantidades estudiadas: 5; 6; 7; 8 y 10 ml, únicamente se obtuvo amplificación para 7 ml de molibdato, en los demás casos blancos y muestras dieron el mismo contenido de Mo por A.A, pero dicha amplificación era de Nb:Mo 1:11.6 en un caso y 1:2 en otro duplicado.

Para poner las cosas peor, en los "blancos" sin Nb se extrae del or-

den 40 ppm de Mo (lo que representa 800 μ g de dicho elemento en los 20 mls - de fase orgánica utilizada).

A la vista de las divergencias de resultados observados día a día se ensayó la posibilidad de que el Nb(V) se polimerizara en las diluciones, evi-
tándolo al utilizar una micropipeta y añadir la disolución patrón de 500 ppm
de Nb(V) en H_2SO_4 18 M. Ni esta medida ni el empleo de solución de Molibdato
0.2M sin purificar (ya que dicha purificación podría contribuir a una polime-
rización del mismo), mejoraron la situación. Igualmente se estudiaron dos ór-
denes de adición de reactivos distintos; el 1^{er} orden: Molibdato, Acido sulfú-
rico, y Nb(V), y el 2º orden: Molibdato, Nb(V), Acido sulfúrico, manteniendo el
resto del proceso como ya hemos expuesto anteriormente. Ambos órdenes de reac-
ción se estudiaron nuevamente para diferentes concentraciones de ácido sulfúri-
co.

Los resultados, expresados en ppm de Mo, después de referir la absor-
bancia obtenida a la curva de calibrado realizada con los patrones de $Mo(CO)_6$
(condiciones óptimas: llama Aire: 8.5/Acetileno: 9.5; Altura de mechero: 2; -
 $\lambda = 312.3$ nm y rendija: 3), se recogen en la tabla XXXVIII, junto con los
pH de las correspondientes fases acuosas, que fueron medidos después de reali-
zar la extracción con MIC.

TABLA XXXVIII

Estudio del ácido sulfúrico sobre la extracción de la especie Nb-Mo.
(50 µg Nb/20 = 2.5 ppm).

Concentración en H ₂ SO ₄ (M)	pH	ppm Mo. según C. Calibrado.			Amplificación Nb : Mo
		Blanco	M (1 ^{er} orden) de adición.	M (2º orden) de adición.	
0.1	2.1	73	52	45	—
0.15	1.6	86	80	74	—
0.20	1.35	> 100	> 100	> 100	—
0.25	1.2	> 100	> 100	> 100	—
0.3	1.15	56	77	76	1 : 8
0.35	1.0	29	37	36	1 : 3
0.4	0.9	15	19	19	1 : 1.5
0.5	0.8	5	7	7	1 : 0.75
0.7	0.65	—	—	—	—
1	0.5	—	—	—	—

A la vista de los resultados obtenidos, podemos afirmar en primer lugar que el orden de adición de los reactivos no es realmente importante, obteniéndose la máxima amplificación detectable para una acidez 0.3 M en H₂SO₄. Por desgracia, dicha amplificación 1:8, tampoco concuerda con los resultados - que habían sido alcanzados anteriormente, aunque se comprueba que la zona de - pH 0.9 - 1.2 parece ser la más adecuada para la extracción del heteropoliácido (y por lo tanto para su formación), hecho, que estaría de acuerdo, con nues-

tras experiencias y las de Guyon (190) para el sistema Nb - Mo reducido.

Los espectros de absorción molecular en el UV de los extractos orgánicos correspondientes a muestras y blancos (sin Nb) extraídos desde H_2SO_4 0,3M parecen indicar que la especie extraída en ambos casos es la misma, el ácido molíbdico, ver figura 19. La única diferencia radica en la mayor intensidad de absorción por la muestra (asimilable a una mayor cantidad de molibdato extraído en el caso de la muestra que contiene Nb), pero no hay cambio apreciable alguno en la forma de los espectros.

Puesto que el butanol es un extractante muy pobre del ácido molíbdico pero lo es muy bueno de los más variados heteropoliácidos (123), ensayamos su empleo en lugar de la MIC con objeto de confirmar los resultados anteriores.

El procedimiento operatorio utilizado, fué el de la experiencia anterior (salvo que se utilizaron para extraer, 10 ml de Butanol puro), y los resultados del análisis por A.A del Mo extraído no mostraron diferencia alguna entre el contenido en Mo de los blancos y las muestras correspondientes conteniendo Nb.

Como era de esperar, el butanol no extrae prácticamente nada de ácido molíbdico (los blancos obtenidos para 0,3 y 0,35 M en H_2SO_4 proporcionaron una absorbancia de 0.014 y 0.017 respectivamente, lo que supone, llevadas a la curva de calibrado, unas 2 ppm de Mo). Así pues, caso de formarse algún tipo de heteropoliácido binario Nb - Mo, el butanol no lo extrae de forma apreciable. Solo empleando MIC se observaron diferencias significativas, pero extraordinariamente irreproducibles.

Con el fin de ver si esta falta de reproducibilidad en los resultados era debida a que no se alcanzaba el equilibrio, se estudiaron diversos tiempos

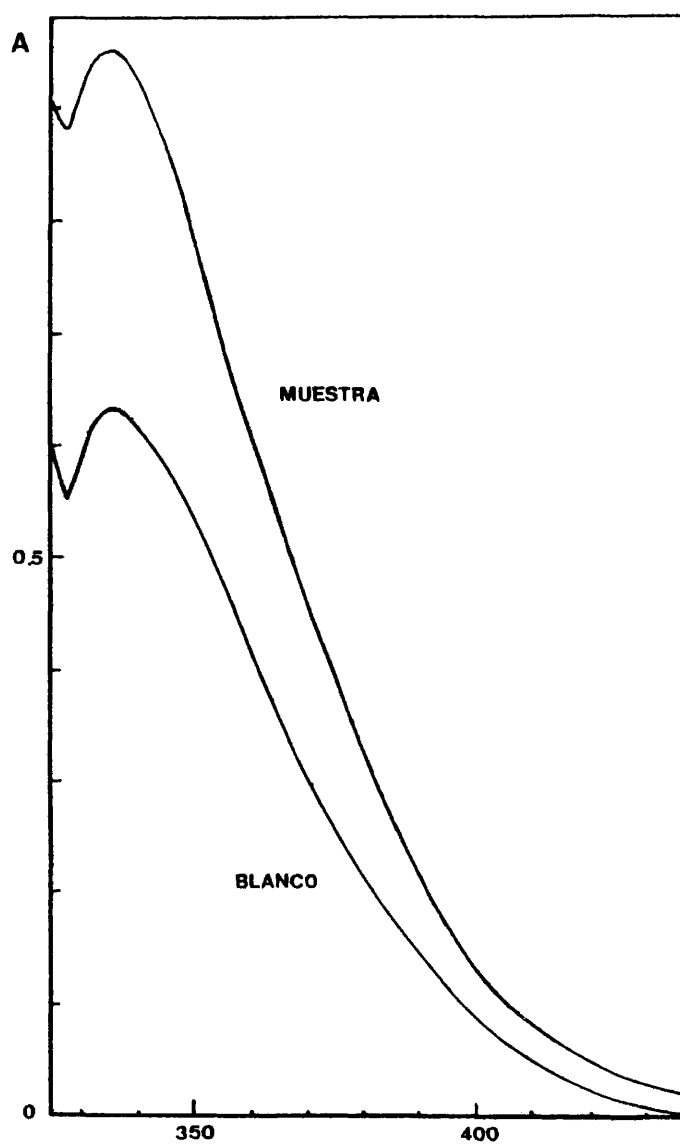


FIGURA 19

(5, 10, 15 y 30 minutos) de agitación mecánica de los embudos de separación. Los resultados obtenidos en la extracción con MIC referidos a la curva de - calibrado de A.A. (realizada ese mismo día en las condiciones óptimas), se - recogen en la tabla XXXIX.

TABLA XXXIX

Estudio del tiempo de agitación sobre la extracción de 50 μg de Nb en MIC desde H_2SO_4 0.3 M.

Tiempo de agitación (min)	Abs Blanco	Abs Muestra	Δ Abs	ppm Mo	Ampliación Nb : Mo
5	0.256	0.286	0.030	4	1 : 1.5
10	0.406	0.401	—	—	—
15	0.516	0.456	—	—	—
30	0.935	1.076	0.140	19	1 : 7.4

Como puede verse, estos resultados no son concordantes con los obtenidos previamente al trabajar con 15 minutos de agitación (ver tabla XXXVIII para 15 minutos de agitación). Por otra parte el valor de los blancos crece vertiginosamente a medida que aumenta el tiempo de agitación, lo que hace inviable tratar de seguir aumentando este parámetro para lograr el equilibrio de reparto.

El ácido tartárico al 0.5% demostró ser útil por rebajar considerablemente el valor de los blancos de modo que se trató de extraer en MIC la especie Nb - Mo desde H_2SO_4 0.3 M y en presencia de ácido tartárico al 0.5% agitando - mecánicamente 30 minutos.

La tabla adjunta ilustra el tipo de resultados que se obtuvieron en tales experiencias (para dos experiencias idénticas)

TABLA XI

Extracción de 50 μg de Nb desde H_2SO_4 0.3M con MIC en presencia de — ácido tartárico al 0.5%.

<u>Tipo de muestra</u>	<u>Absorbancia</u>	<u>Δ Abs</u>	<u>ppm Mo</u>	<u>Ampliación</u>
Blanco ₁	0,1024	0,0208	2	—
Muestra ₁	0,1232			
Blanco ₂	0,1343	0,0144	1,5	—
Muestra ₂	0,1487			

Los resultados, indican que en efecto, el ácido tartárico inhibe el paso del ácido molíbdico a la fase orgánica (formación del complejo tartárico - molíbdico), ya que todos los valores de absorbancia obtenidos en esta experiencia fueron más bajos que los obtenidos en ausencia de tartárico, sobre todo los blancos. Sin embargo, la ampliación obtenida es nuevamente errática, sin que pueda hablarse de una verdadera estequiometría Nb-Mo.

En conclusión: De todas las innumerables experiencias realizadas en ácido sulfúrico, no parece probable la formación de un heteropoliácido Nb-Mo estequiométrico y suficientemente estable.

Por el contrario ciertas experiencias (espectros de absorción VIS-UV, extracción en butanol), parecen indicar cierto efecto sinérgico ejercido por el Nb en el paso del ácido molíbdico a la fase orgánica, que explicaría la no existencia de una estequiometría definida tantas veces comprobada.

b) Extracción desde medio clorhídrico con MIC.-

Siguiendo un procedimiento operatorio semejante al realizado en el estudio con ácido sulfúrico, pero fijando la acidez con HCl, se realizaron una serie de experiencias sobre la formación y extracción del supuesto heteropoliácido Nb-Mo. Dichas experiencias mostraron que una acidez 0,4 M en HCl producía las mejores diferencias entre muestras y blancos, aunque nuevamente se observó una fuerte irreproducibilidad en la amplificación obtenida.

Se estudiaron las siguientes concentraciones en HCl : 0.1; 0.15; 0.2 y 0.25 M, y el procedimiento operatorio seguido fué el siguiente: En los embudos de 100 ml, se añadían 10 ml de solución de Molibdato 0.2 M, la cantidad de HCl 2M necesaria para alcanzar la concentración deseada, 0.1 ml de la solución de Nb(V) (en H_2SO_4 concentrado) \approx 50 μg Nb, y finalmente agua destilada hasta completar 20 ml de fase acuosa (los blancos se realizaron de igual manera, excluyendo el Nb(V)).

Después de esperar 15 minutos, se añaden 20 ml de MIBk agitando mecánicamente 15 minutos. Después las fases orgánicas se lavaban 3 veces con alícuotas de 25 ml de HCl saturado en MIBk.

Los resultados obtenidos se caracterizaban por el alto valor de los blancos para acideces superiores a 0.1 M y por ampliaciones Nb:Mo anormalmente altas para concentraciones en HCl de 0.1 y 0.15 (ver tabla XLI).

TABLA XLI

Estudio de la extracción de la especie Nb-Mo desde medio HCl con MIC.

Concentración	%Abs Blanco	%Abs Muestra	Δ Abs	ppm Mo	Amplificación Nb : Mo
0.1	0.0	64.7	0.479	59	1 : 23
0.15	64.3	85.2	0.357	45	1 : 17
0.2	83.1	70.3	—	—	—
0.25	91.6	73.8	—	—	—

Aparte del Nb(V), la única diferencia que podía existir entre las muestras y los blancos era que a estos últimos, les faltaba contener 0.1 ml de H_2SO_4 concentrado (añadido al adicionar los 50 μg de Nb(V) en H_2SO_4). En consecuencia, y para asegurar acideces idénticas, se repitió la experiencia correspondiente a la máxima amplificación (0.1M) pero ahora al blanco se le habían añadido 0.1 ml de H_2SO_4 concentrado. Los resultados de absorbancia para blanco y muestra fueron de 0.400 y 0.411 respectivamente. Es decir, parece claro que las grandes diferencias de absorbancia observadas inicialmente, se debían a la no fijación de acideces idénticas en muestras y blancos en lugar de a la presencia de Nb(V) en las muestras (estas últimas contenían una mayor acidez real que los blancos y era esta la causa de tales diferencias como se ve en la drástica influencia de la concentración de HCl sobre el % de Absorción de los blancos (tabla XLI).

Asegurando acideces idénticas (adición de 0.1 ml de H_2SO_4 a los blancos) se repitió el estudio de la extracción desde HCl con MIC. Las concentraciones de HCl estudiadas fueron: 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; y 0.7 M, y los resultados obtenidos al determinar por A.A. el Mo extraído se dan en la Tabla XLII, la cual muestra, que para ninguna de las concentraciones en HCl ensayadas, se observan diferencias significativas de Absorbancia entre blancos y muestras que permitan asegurar la existencia de una amplificación del orden de 1:11 ó 1:12 esperada (190). Por el contrario, parece tratarse simplemente de una extracción de ácido molíbdico, la cual viene fuertemente influenciada por la acidez final del medio.

TABLA XLII

Estudio de la extracción de 50 μg de Nb + 50 mM de Molíbdato desde ácido clorhídrico con MIC.

M en HCl	Abs _{blanco}	Abs _{muestra}	Δ Abs	ppm Mo
0.1	0.400	0.411	0.011	1
0.2	0.679	0.577	—	—
0.3	0.343	0.345	—	—
0.4	0.273	0.267	—	—
0.5	0.215	0.246	0.031	4
0.6	0.196	0.221	0.025	4
0.7	0.186	0.175	—	—

Experiencias extrayendo desde HCl 0.6 M en presencia de F^- , (que pudiera favorecer la formación del Nb - Mo ya que T. Matsuo y colaboradores — (187), preparaban las disoluciones de Ta en presencia de ácido fluorhídrico y trabajaban en HCl 0.6 M), tampoco mostraron ninguna diferencia reproducible — entre los blancos y las muestras (que contenían 50 μg Nb(V) \cong 2,5 ppm).

En suma: A la luz de las experiencias realizadas de la extracción de Nb(V) como heteropolifácido Nb - Mo, tanto desde ácido clorhídrico como desde ácido sulfúrico, no parece que se forme (al menos no se extrae) ninguna especie binaria de Nb y Mo, y desde luego es impensable que tal especie tenga alguna estequiometría definida, condición indispensable para su empleo con fines analíticos de determinación amplificada del Nb(V) vía determinación por A.A. de Mo(VI) extraído.

B.V.— APLICACION ANALITICA A MUESTRAS REALES.

24

V.A. DETERMINACION DE Nb EN ACEROS Y ALEACIONES
CON 5-7 DIBROMOXINA.

V.A.- DETERMINACION DE Nb EN ACEROS Y ALEACIONES CON 5-7 DIBROMOXINA.

Puesto que el método indirecto ha mostrado ser inviable para la determinación de Nb por Espectrofotometría VIS-UV, se recomienda la Espectrofotometría extractiva directa con 5-7 Dibromoxina y se ha aplicado el método que se propone en el capítulo B.II. de la presente memoria a la determinación espectrofotométrica de Nb(V) en muestras reales (aceros y aleaciones).

A.1.- ELIMINACION DE INTERFERENCIAS.

De la observación de la tabla VII se deduce que los elementos que producen interferencias serias son: Fe(III), Cu(II), Ta(V) y Mo(VI), para cuya eliminación se realizó el siguiente estudio.

1.1.- Eliminación de la interferencia producida por el Fe(III).

Dada la importancia del Fe en el tipo de muestras a analizar, se llevó a cabo un estudio muy detallado de su eliminación.

Aunque el Fe(III) produce una seria interferencia en la determinación de Nb(V), el Fe(II) se tolera hasta en proporciones 1:1000. Por consiguiente se realizó el estudio de la acción de algunos agentes reductores, con el fin de reducir el Fe (III) a Fe (II). Los agentes reductores estudiados han sido el ácido ascórbico y el clorhidrato de hidroxilamina.

Acido Ascórbico: Primero se estudió el efecto que dicho ácido ejercía sobre la extracción de Nb (V), bajo las condiciones experimentales del método.

Para ello se sometieron al procedimiento espectrofotométrico general una cantidad fija de Nb(V) \cong 50 μ g en presencia de cantidades crecientes de ácido ascórbico. Los resultados encontrados pusieron de manifiesto que el ácido ascórbico en concentraciones crecientes, produce una disminución gradual en la absorbancia debida al dibromoxinato de Nb(V) extraído en el cloroformo. Concretamente, una concentración final de ácido ascórbico del 0,15 % produce un error por defecto de aproximadamente el 30 % en la determinación espectrofotométrica de Nb (V) según el método que se propone.

Este comportamiento del ácido ascórbico puede deberse a su poder complejante sobre el Nb(V), sustrayéndole de este modo de su reacción con la 5 - 7 Dibromoxina para formar el correspondiente dibromoxinato, extraíble en cloroformo.

Clorhidrato de Hidroxilamina. El estudio se inició añadiendo cantidades crecientes de dicho agente reductor a una cantidad fija de Nb(V) \cong 50 μ g, y los resultados pusieron en evidencia, que la concentración máxima permisible de reductor (que no altera la sensibilidad de la determinación de Nb (V), era del 2% en concentración final.

Debido a que el proceso de reducción de Fe(III) a Fe(II) es lento, y con la finalidad de favorecer la cinética de la reacción, se estudió el efecto de la temperatura en el proceso de reducción.

Para ello se introdujeron en matraces aforados de 10 ml : 1 ml de solución patrón de Nb (V) de 50 ppm, diferentes cantidades de Fe (III) y 1 ml de clorhidrato de hidroxilamina al 40 %. Dichos matraces se sometieron durante 30 minutos a la acción de un baño termostático a distintas temperaturas - 40, 50 y 70° C, observando al cabo de este tiempo, que las soluciones conte-

nidas en los matraces, estaban incoloras y daban negativos los ensayos de identificación del Fe(III) con sulfocianuro. Como temperatura de trabajo se eligió la de 50° C.

En presencia de concentraciones de Fe(III), incluso superiores a - 1000 veces la de Nb (V) tratadas por dicho procedimiento de reducción, se analizó el elemento siguiendo el método espectrofotométrico general, (trabajando con elevadas concentraciones de Fe (III), se requiere prolongar durante 60 minutos el tiempo de calefacción para asegurar la reducción completa de Fe (III) a Fe (II), no observándose interferencia apreciable del Fe.

Procedimiento general de análisis de Nb(V) en presencia de Fe(III)

En matraces de 10 ml se introduce 1 ml de solución patrón de Nb(V) de 50 ppm, x ml de la disolución de Fe(III) (de forma que la relación Nb:Fe sea 1:100 ó 1:1000) y 1 ml de clorhidrato de hidroxilamina al 40 %. Dichos matraces se introducen durante 1 hora en un baño termostatzado a 50° C. A continuación, y cuando los matraces han alcanzado la temperatura ambiente, se transvasa cuantitativamente el contenido de los mismos a los embudos de separación, adicionando 5 ml de H_2SO_4 9M y ácido tartárico y agua bidestilada en cantidad suficiente para que la concentración final en dicho ácido sea del 2 % y el volumen total de la fase acuosa, de 20 ml. Finalmente se añaden 10 ml de 5 - 7 Dibromoxina al 1 % en cloroformo agitando manualmente durante 10 minutos.

Después de separadas y desecadas las fases orgánicas, se realizan las medidas de absorbancia a 403 nm. Como blancos se utilizan soluciones — que contienen la misma cantidad de Fe (III) sometidas al proceso de reducción. La representación de la absorbancia obtenida para cantidades crecientes de Nb (V), da lugar a una línea recta que pasa por el origen de coorde

nadas y coincide con la línea de calibrado realizada para Nb (V) en ausencia de Fe (III).

1.2.- Eliminación de la interferencia debida al Cu (II)

Aunque la concentración en que este elemento se encuentra en los aceros y aleaciones es relativamente pequeña, se comprobó que sometiendo una disolución de Nb (V) y Cu (II) al proceso de reducción de clorhidrato de hidroxilamina anteriormente descrito para el Fe (III), hasta un exceso de 4 veces la cantidad de Nb (V) presente, (máxima relación ensayada), no interfería, quedando así eliminada dicha interferencia del Cu (II).

1.3.- Eliminación del efecto interferente producido por el Mo (VI).

Como hemos indicado anteriormente, una de las interferencias más serias observadas, es la que produce el Mo (VI).

Para proceder a su eliminación, se ensayó la reducción de dicho elemento con diferentes agentes reductores: Clorhidrato de hidroxilamina, tiourea, y ácido ascórbico.

En todos los casos se comprobó la extracción del Molibdeno, ya que los aspectos de absorción, (en la zona de longitudes de onda comprendidas entre 600 y 350 nm) de las especies extraídas por la 5 - 7 Dibromoxina en presencia de los agentes reductores, exhibían máximos de absorban-
cia de igual magnitud que en ausencia de dichos agentes.

Por esta razón, se realizó un estudio de la extracción del Mo(VI) con 5 - 7 Dibromoxina para concentraciones crecientes de ácido sulfúrico, en la idea de que sus características de extracción con la $[H^+]$, fuesen

diferentes a las de Nb (V).

La figura 20, muestra comparativamente las curvas de extracción de los complejos con 5 - 7 Dibromoxina de Mo (VI) y Nb (V) (50 μ g totales de cada metal), en función de la acidez del medio. La curva A corresponde al Nb (V) y la B al Mo (VI). Los valores que se han representado corresponden a la diferencia entre la absorbancia obtenida para los complejos extraídos y la debida a sus blancos análogos, medidas todas ellas, a 403 nm, máximo - de absorción del dibromoxinato de Nb (V).

En dicha figura se puede observar que es posible extraer cuantitativamente el dibromoxinato de Mo (VI) desde medio sulfúrico 4 - 4,5M, acidez excesiva para la extracción del correspondiente complejo de Nb (V), — (que en tales condiciones quedará en la solución acuosa).

Este comportamiento, nos permitió la separación previa del Molibde no por lavados sucesivos de una solución acuosa inicialmente 4,5 M en H_2SO_4 , (se realiza una primera extracción con 10 ml de reactivo en cloroformo, — una segunda con 5 ml de reactivo, dos extracciones más únicamente con — Cl_3CH) y, tras diluir al doble la fase acuosa para rebajar la acidez a 2,25 M, y agitar con un nuevo volumen de 10 ml de reactivo en cloroformo, se extrae el Nb (V).

La determinación de la concentración de Nb (V) en presencia de Mo(VI) utilizando el método de lavado previo descrito, es plenamente satisfactorio si se lleva a cabo una línea de calibrado para Nb realizada en las mismas — condiciones en que tiene lugar la última extracción del mismo (el volumen — de la fase acuosa es el doble de la inicial).

La interferencia debida al Ta (V) no se trató de eliminar ya que

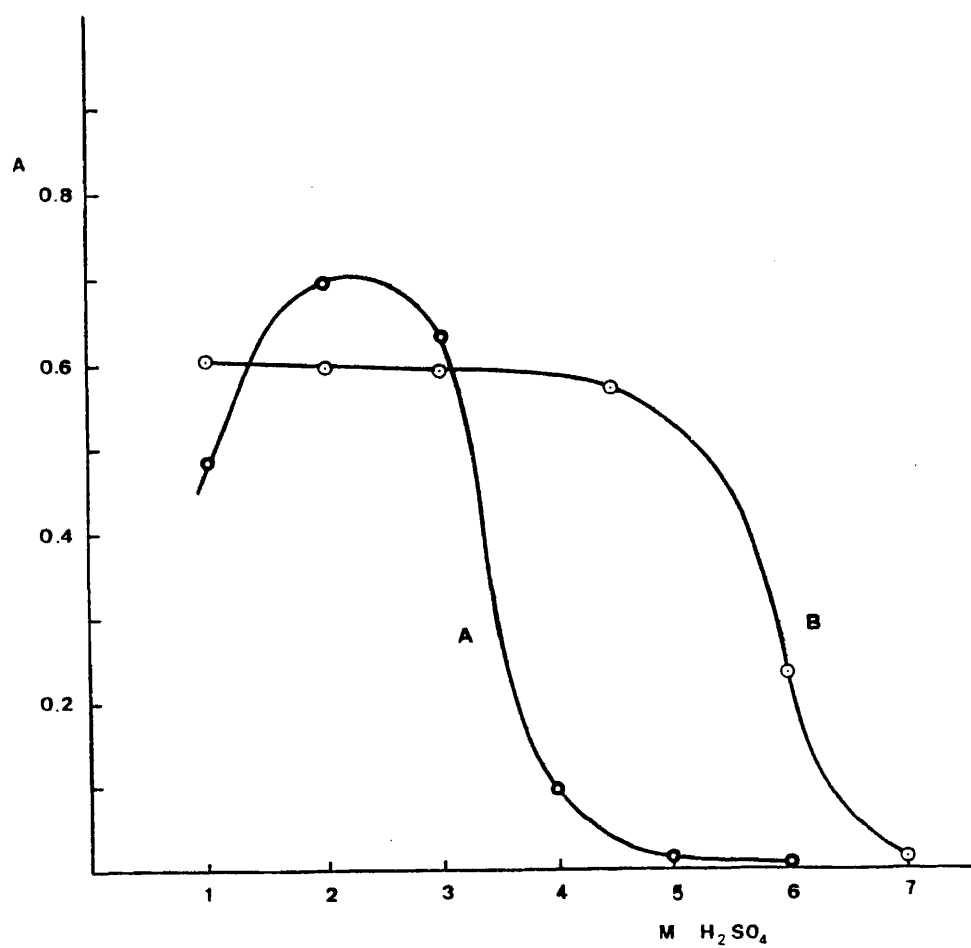


FIGURA 20

como hemos dicho anteriormente, para relaciones Nb : Ta inferiores a 1:0,5, el error cometido en la determinación espectrofotométrica de Nb(V) es despreciable, y en los aceros y aleaciones objeto del análisis, la relación en peso entre estos dos elementos es muy inferior

A. 2.- DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE Nb EN ACEROS Y ALEACIONES.

2.1.- Generalidades.

La mayor parte de los aceros y aleaciones que contienen Nb poseen muchos elementos de naturaleza diversa y estructuras metalográficas complejas, de modo que el análisis químico del Nb, suele ser difícil al complicarse con los problemas intrínsecos de la química analítica del elemento.

Existen por lo menos 30 o más super-aleaciones conteniendo Nb en cantidades que oscilan entre 0,44 y 4%, siendo su principal aplicación - en el presente, su utilización como componentes en los motores de las aeronaves y en poleas de turbina. En la tabla XLIII, se puede observar la composición de algunos tipos de aceros al Nb.

La puesta en solución del Niobio contenido en minerales, aceros y aleaciones, presenta serias dificultades debido a la complejidad de la química de este elemento, ya que se hidroliza fácilmente con formación de polímeros coloidales, sus compuestos precipitan con los de otros elementos (tales como sílice, óxidos de hierro), etc.

Por todo ello, se han desarrollado diferentes métodos para el ataque y puesta en solución cuantitativa de tales muestras con objeto de una determinación posterior de su contenido en Niobio.

TABLA XLIII

Composición de algunos tipos de aceros al Niobio.

Tipos de Acero	Composición %	Contenido en Nb %
Acero Inoxidable.	C:0,15; Mn:0,5-0,25 Si:0,3-3,7; Cr:17-23 Ni: 17-23; Mo 1,5-5	0,15 - 2,5
Aceros Especiales	Co:43; Co:0-3; Mn:0,8; Si:0-3; Fe:15; Cr:19; V:28; Mo:2	1,2
	Ni:46,5; Cr:20,5; Ti:1; Mo:2,73; Co:3,33; W:3,5	2,92
Aceros resistentes a la temperatura.	Cr:20; Ni:20; Co:20; W:3; Mo:2; N:0,15; C:0,35	1
	C:0,25-0,35; Cr:16-20; Ni:12-36; Mn:1-1,75; Be:0,45-1,20	0,7 - 1,1
Aleaciones binarias y ternarias basadas en Nb y Ta.	Diferentes cantidades de U, Zr, V, Mo, W, Co, Si y Pt	

Los procedimientos existentes para la puesta en soluciones de aceros y aleaciones al Nb son por lo general largos y tediosos, siendo los métodos más utilizados, los que se citan a continuación:

a).- Disolución de la muestra en determinaciones gravimétricas.

Normalmente la muestra a analizar, se ataca para su puesta en solución, con una mezcla de ácidos minerales ó bien por fusión con piro-sulfato y posterior tratamiento con ácido tartárico u oxálico (193).

La separación por precipitación del Nb se puede llevar a cabo por precipitación hidrolítica con ClO_4H o mejor en presencia de ácido sulfuroso (194). Sin embargo, otros autores recomiendan el empleo de reactivos orgánicos precipitantes de Nb y Ta como paso previo a su calcinación a los óxidos correspondientes. Así, es ya clásico, el empleo del tanino (193), — cupferrón (195), ácido fenilarsónico (196), etc.

b).- Disolución de la muestra en determinaciones espectrofotométricas.

Método A).- Ataque de la muestra con mezcla de ácido sulfúrico y fosfórico (82). Este método exige relativamente poca manipulación pero el ataque dura de 4 a 5 horas y además los fosfatos interfieren en muchos métodos espectrofotométricos de determinación de Nb.

Método B).- Ataque de la muestra con mezcla de ácidos minerales HCl , H_2SO_4 y HNO_3 , donde el Nb se reparte entre la solución y el precipitado. Esto obliga a realizar los pasos de: filtrado, fusión del precipitado con $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$ y lixiviación del mismo con tartárico, para finalmente realizar la incorporación del fundido al líquido — filtrado (197).

De lo anterior se deduce el interés de ensayar nuevos procedimientos más rápidos y sencillos de ataque de estas muestras.

El gran número de etapas y manipulaciones necesarias en el análisis habitual de Nb en aceros y aleaciones radica, como dijimos anteriormente, en la tendencia de este metal a coprecipitar parcialmente con la sílice — durante el ataque, lo que obliga a recuperaciones adicionales del Nb, coprecipitado.

El hecho de que el Nb(V) forme con H_2O_2 en medio sulfúrico concentrado en complejo estable (198), nos llevó a ensayar el empleo de este — "complejante auxiliar" durante el ataque con ácido sulfúrico para prevenir la hidrólisis y precipitación parcial del $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ al evaporar a humos de SO_3 . La adición posterior de ácido tartárico al 20% asegura la formación prácticamente cuantitativa del complejo $NbO(C_4O_6H_4)^{2-}$ (tras ebullición prolongada que elimina el agua oxigenada y garantiza la completa disolución de las sales formadas) y determina que en ningún momento del ataque se halle favorecida la hidrólisis del catión (además, para el análisis de aleaciones binarias Ti - Nb (199), Ellinson y colaboradores utilizaron el concurso del agua oxigenada en el proceso de puesta en disolución de las mismas). Como consecuencia de dicho estudio, se puso a punto un nuevo método de ataque — para aceros y aleaciones al Nb.

Por otra parte, el método de determinación de Nb(V) con 5-7 Dibromoxina, se contrastó aplicándolo al análisis del Nb(V) contenido en las muestras "patrones" siguientes:

- Acero Inoxidable 261/1 (British Chemical Standards)
- CAS 3 (Instituto del Hierro y el Acero)
- Aleación magnética ALCOMAX 361 (British Chemical Standards).

La composición de tales muestras figura en la tabla XLIV.

TABLA XLIV

Composición porcentual de los aceros y aleaciones analizados

Tipo de muestra	C	Si	P	Mn	Cr	Ni	Nb	Ta	Mo	Cu	Co	As	S
Acero Inoxidable 261/1 (a)	0,09	0,50	0,017	0,83	17,4	13,1	0,91	0,06	0,11	0,12	0,05	0,05	—
Acero CAS 3 (b)	0,05	0,90	—	1,10	19,0	10,3	0,95	—	1,00	—	—	—	—
Aleación Alcomax 361 (a)	—	0,34	—	0,11	—	13,5	0,57	0,03	—	2,70	24,7	—	0,18

a) - Valores certificados por la British Chemical Standards

b) - Valores certificados por el Instituto del Hierro y del Acero. (C.E.N.I.M.).

Para llevar a cabo la disolución de las muestras se hizo un estudio comparativo de las prestaciones de tres métodos de ataque diferentes: El procedimiento A, que llamaremos clásico (197), el procedimiento B, que utiliza ácido fosfórico (82), y el procedimiento C utilizando agua oxigenada y que se propone en la presente Tesis.

2.2.- Ataque de los Aceros y Aleaciones: Metodología

- Método clásico (A).

Se pesa con exactitud 0,2 - 0,4 gr de muestra y se coloca en un erlenmeyer de 250 ml. Se ataca con 25 ml de agua regia y una vez que cese el ataque se añaden 15 ml de ácido sulfúrico al 12% en volumen. Se concentra la solución hasta humos de SO_3 y se mantiene en este estado durante unos minutos. Se deja enfriar y se diluye hasta aproximadamente 50 ml con agua, hirviendo seguidamente para facilitar la disolución de las sales solubles.

A continuación se filtra cualquier residuo existente y se reservan los líquidos filtrados. Si la muestra contiene Silice, se elimina del residuo volatilizándolo en forma de F_4Si mediante la adición de ácido sulfúrico y fluorhídrico. En ambos casos, el residuo se funde con $\text{S}_{20,7}\text{K}_2$ y se extrae la masa fundida con el líquido reservado en la primera filtración, al que se le han adicionado previamente 2 gramos de ácido tartárico. Finalmente, se afora a 100 ml con agua bidestilada.

- Método con ácido fosfórico. (B).

Se pesa con exactitud 0,2 - 0,4 gr de muestra y se coloca en un erlenmeyer de 250 ml. Se disuelve en 30 ml de H_2SO_4 al 20%, se añade 1,5 ml de H_3PO_4 concentrado y unas gotas (gota a gota) de HNO_3 concentrado. Se evapora hasta casi sequedad dos veces mediante adición de H_2SO_4 concentrado para —

eliminar el HNO_3 . Se añade 20 ml de tartárico al 10% y agua bidestilada hasta la disolución completa de las sales. Se deja enfriar y se lleva a 100 ml con agua bidestilada.

- Método con agua oxigenada. (C).

Se pesan con exactitud 0,2 - 0,4 gr de muestra y se coloca en un erlenmeyer de 250 ml. Se ataca la muestra con 10 ml de la mezcla $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 1:1 y se calienta suavemente al principio y fuertemente después. Al cabo de 20 minutos (cuando el acero está prácticamente atacado), se añade 10 ml de sulfúrico 1:1 y se calienta durante unos minutos hasta humos de SO_3 . A continuación se añaden 2 ml de H_2O_2 al 36% P/V (Notas 1 y 2) con precaución, por las paredes y agitando, y de nuevo se lleva a ebullición hasta humos de SO_3 . Se deja enfriar y se diluye con agua bidestilada, añadiendo después — 10 ml de ácido tartárico al 20% y 25 ml de NH_3 1:1. Se hierve la solución durante aproximadamente 1 hora para asegurar la eliminación cuantitativa del exceso de H_2O_2 y la disolución total de Nb(V), y tras dejar enfriar hasta la temperatura ambiente, se enrasa a 100 ml.

Nota 1. El ataque de diversas muestras con cantidades variables de H_2O_2 demostró que la cantidad de H_2O_2 óptima a utilizar son 2 ml de agua oxigenada al 36% P/V. Los resultados obtenidos demostraron que a partir de una adición — de 1 ml de H_2O_2 , se obtenían resultados satisfactorios.

Nota 2. En la operación en que tras haber añadido el H_2O_2 , se hierve la solución hasta humos de SO_3 , es muy importante retirar la solución del fuego en los inicios de eliminación de los citados vapores, ya que de lo contrario, precipitan sales que difícilmente se redisuelven.

2.3.- Análisis de las Muestras.

La eficacia de la puesta en disolución del Nb contenido en las — muestras para cada uno de los métodos de ataque A, B y C, se contrastó analizando el Nb(V) de las disoluciones resultantes de cada ataque por el procedimiento siguiente: Se toman alícuotas de la disolución preparada en cada caso conteniendo entre 25 - 60 μ g totales de Nb en matraces de 10 ml, aplicándoles el procedimiento general de determinación de Nb(V) en presencia de Fe(III), (detallado en el apartado V.A.1.1, página 219).

Como "blancos de referencia" se utilizan las soluciones clorofórmicas que resultan de aplicar el método espectrofotométrico propuesto, a cantidades adecuadas (correspondientes a las tomadas para el análisis del acero ó aleación), de una disolución artificial de composición similar a la de la — muestra, pero exentas de Niobio.

Aunque la línea de calibrado obtenida adicionando cantidades crecientes de la disolución patrón de Nb(V) a tales "blancos de referencia", — fué idéntica a la que se obtiene en la extracción de Nb(V) puro frente a — blanco de reactivos, es aconsejable para mayor seguridad en la exactitud alcanzable en el análisis de cualquier muestra ferrea, utilizar los patrones en presencia de un exceso de Fe(III) del orden aproximadamente del que existe en las muestras a analizar.

Cuando se trata de analizar aceros que contienen Molibdeno, se debe someter tanto a las muestras como a los blancos sintéticos, al sistema de lavado mencionado en la página 221 (eliminación de la interferencia del Mo): primero se extrae el Mo(VI) desde acidez sulfúrica 4,5M, y tras diluir al — doble la fase acuosa, (acidez sulfúrica 2,25M), se extrae el Nb (V) con 10 ml de 5 - 7 Dibromoxina al 1% en cloroformo.

La línea de calibrado en tales casos se realiza para Nb(V) en las condiciones en que tiene lugar la última extracción del mismo, es decir, simplemente haciendo el volumen de la fase acuosa 4 veces mayor que el de la fase orgánica. Dicha línea de calibrado se encuentra en la figura 21.

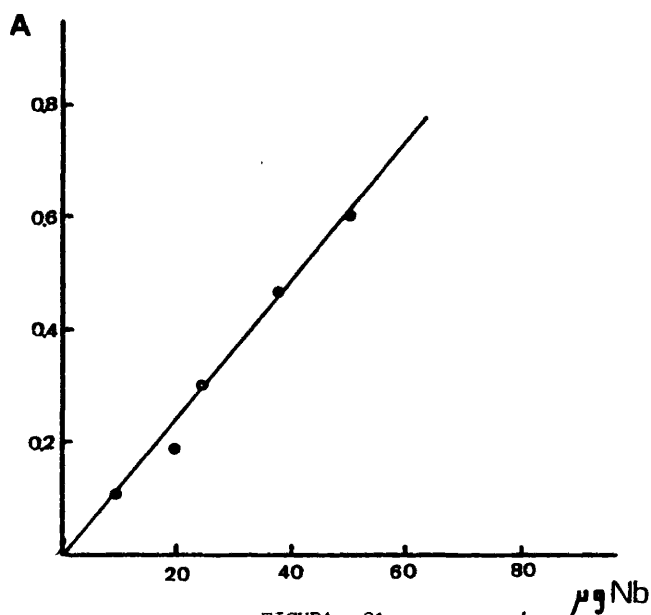


FIGURA 21

2.4.- Discusión de Resultados.

Los resultados obtenidos al analizar las tres muestras en estudio por el método espectrofotométrico general con Dibromoxina y utilizando para su ataque las técnicas A, B y C especificadas con anterioridad, se resumen en la tabla XLV.

La observación comparada de los valores encontrados y de la exactitud de las diferentes determinaciones, demuestra que parece existir un —

error negativo sistemático de los resultados. Sin embargo, este error no puede achacarse a las determinaciones espectrofotométricas del Nb(V) contenido en las disoluciones procedentes de los distintos ataques de la muestra, sino realmente a la técnica de ataque. En efecto, determinaciones independientes del contenido en Nb(V) en las disoluciones de las mismas muestras, mediante un método espectrofotométrico muy diferente cual es la determinación de Nb con Clorofosfonazo (III) (200), proporcionaron resultados prácticamente análogos a los obtenidos en esta Tesis (dentro del error accidental del 1 - 2% típico de los métodos). En consecuencia, parece evidente que el sesgo negativo proviene del proceso de ataque y puesta en disolución del Nb de las muestras analizadas.

De la observación de la tabla XLV podemos asegurar que salvo para el primer tipo de acero inoxidable, el 261/1, el procedimiento que se propone del agua oxigenada proporciona una exactitud semejante a la de los procedimientos de Alimarin (B) y al procedimiento (A), o clásico. Solo para el acero 261/1, el error es significativamente superior al observado utilizando los otros dos procedimientos de disolución de muestras.

Sin embargo, es importante resaltar el hecho de que la puesta en disolución de las muestras utilizando el método A(197), es larga y laboriosa y requiere un tiempo medio de unos diez horas.

Por otra parte, el método de puesta en solución (B) ó de Alimarin (82), además de precisar de 4 ó 5 horas para el ataque, presenta el inconveniente, de utilizar H_3PO_4 , cuando los fosfatos constituyen un inhibidor típico de las reacciones coloreadas del Nb(V) por competir con el ligando formador del color. Afortunadamente, en nuestro caso, la fuerte acidez de la determinación de Nb(V) con Dibromoxina, determina que sean tolerables grandes cantidades de H_3PO_4 sin que se observe interferencia.

El empleo de H_2O_2 en el ataque, siguiendo el método que se propone en este trabajo, permite disponer de la muestra perfectamente disuelta y preparada para posterior análisis en unas dos horas.

En resumen:

- 1).- El estudio de los resultados y la comparación con un método - alternativo (200), demuestra que el procedimiento de análisis que aquí se propone por extracción de Nb(V) con 5 - 7 Dibromoxina en cloroformo, proporciona resultados plenamente satisfactorios en la determinación de Nb(V) en presencia de grandes cantidades de HIerro. En consecuencia se propone un nuevo método espectrofotométrico muy recomendable para el análisis de Nb en muestras ferrosas.
- 2).- Se propone un nuevo método de ataque de aceros y aleaciones al Nb que, salvo en el caso del acero 261/1, donde la exactitud es inferior, se muestra superior a los procedimientos A y B, por cuanto se obtienen exactitudes comparables siendo el tiempo invertido en el ataque, muy inferior.

TABLA XLV

Estudio comparativo de los diversos procedimientos de disolución
de aceros y aleaciones al Niobio.

Procedimiento A.- Ataque clásico			
Muestra	mgs de Nb existentes	mg de Nb encontrados	% Error
Acero 261/1	2,40	2,33	- 2,9
	2,54	2,46	- 3,1
	2,46	2,39	- 2,8
Acero CAS 3	2,49	2,40	- 3,6
	2,63	2,52	- 4,1
	2,63	2,54	- 3,4
ALCOMAX 361	2,53	2,47	- 2,3
	2,52	2,46	- 2,4

TABLA XLV (CONT.)

Procedimiento B.- Ataque con PO_4H_3

Muestra	mgs de Nb existentes	mg de Nb encontrados	% Error
Acero 261/1	2,31	2,27	- 1,7
	2,27	2,20	- 3,1
	2,22	2,11	- 4,9
Acero CAS 3	2,64	2,56	- 3,0
	2,62	2,53	- 3,4
	2,66	2,55	- 4,1
ALCOMAX 361	2,08	1,98	- 4,8
	2,32	2,25	- 3,0
	2,19	2,08	- 5,0

TABLA XLV. (CONT.)

Procedimiento C - Ataque con H_2O_2			
Muestra	mg de Nb existentes	mg de Nb encontrados	% Error
Acero 261/1	2,44	2,35	- 4,0
	2,50	2,33	- 6,8
	2,54	2,36	- 7,09
	3,63	3,37	- 7,54
	3,67	3,49	- 4,9
Acero CAS 3	2,61	2,50	- 4,2
	2,66	2,56	- 3,5
	2,57	2,47	- 3,8
ALCOMAX 361	2,53	2,47	- 2,0
	2,49	2,43	- 2,2
	2,57	2,49	- 3,0

V.B.- DETERMINACION DE Mo EN ACEROS CON 5-7 DIBROMOXINA.

La determinación de Mo(VI) por Espectrofotometría extractiva con 5-7 Dibromoxina, cuya metodología ha sido detallada en el capítulo B.III. de la presente memoria, ha resultado ser muy sensible ($\epsilon(1,17 \pm 0.01) \cdot 10^4 \cdot \text{l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Por ello se ha aplicado con éxito al análisis del elemento en muestras reales.

B.1.- ELIMINACION DE INTERFERENCIAS.-

Los elementos que producen interferencia seria son, como se puede observar en la tabla XVIII; Fe(III), Nb(V), V(V), y W(VI).

1.1.- Eliminación de la interferencia de V(V):

La eliminación de V(V) se llevó a cabo por reducción a V(IV), ya que este no molesta como se desprende de la tabla XVIII.

Entre los agentes reductores ensayados, el que ofreció mejores resultados fué el ácido sulfuroso, generado por calefacción de SO_3Na_2 en medio - sulfúrico concentrado, (que en cantidad total de 1 gramo no afecta a la sensibilidad del método)

Para realizar este estudio, se tomaron en vasitos de 50 ml, cantidades variables (comprendidas entre 0.05 y 1 gramo) de Na_2SO_3 disueltos en 4,2 ml de H_2SO_4 concentrado ligeramente caliente. A continuación se pasaba cuantitativamente el contenido de los vasitos a los embudos de separación, donde se encontraba el Mo(VI) (50 μg) para ser sometido al proceso de extracción y determinación con 5 - 7 Dibromoxina en cloroformo.

Los datos de absorbancia obtenidos frente a blanco de reactivos - (sin Na_2SO_3) por cada una de las fases orgánicas extraídas, eran prácticamente iguales a las de la referencia (50 μg de Mo(VI) solo), frente a blanco — análogo.

Sometiendo al proceso de reducción expuesto una mezcla conocida de - Mo(VI) y V(V) el error cometido en la determinación de 50 μg de Mo(VI) es del 2.5% por defecto, cuando la proporción Mo(VI):V(V) es de 1:20 (error admisible según el criterio fijado), y del 4%, también por defecto cuando la proporción Mo(VI) : V(V) era 1 : 40.

1.2.- Eliminación de la interferencia producida por el Al(III).

Se comprobó que 2 ml de Trietanolamina al 10% \equiv 0.067 M en concentración final, son muy útiles para enmascarar al Al(III) y así elevar el nivel de tolerancia hasta una proporción Mo:Al de 1:50. (Máximo tolerable en ausencia de trietanolamina, 1:20).

1.3.- Eliminación de la interferencia debida al Nb(V).

El Nb(V) produce un error positivo del 5% cuando se encuentra en una proporción 1:1 con respecto al Mo(VI). La interferencia a estos niveles de - concentraciones relativas queda eliminada agitando el extracto clorofórmico que contiene el dibromoxinato de Mo(VI) con 5 ml de ácido oxálico al 2% — ("lavado" del dibromoxinato de Nb(V) extraído)

1.4.- Eliminación de la interferencia debida al Fe(III).

El dibromoxinato de Fe(III) se extrae en las condiciones experimentales, interfiriendo en la determinación de Mo(VI) con 5-7 Dibromoxina.

Se estudió la posible eliminación de esta interferencia por formación de complejo fluorado de Fe(III) y por reducción del Fe(III) a Fe(II).

El FNa, resultó no ser suficientemente eficiente para complejar el Fe(III) cuando la proporción Mo:Fe era 1:500 (en aceros y aleaciones ferrosas cabe esperar relaciones Fe:Mo bastante elevadas).

Sin embargo, 2 ml de ácido ascórbico al 5% eran suficientes para reducir todo el Fe(III) a Fe(II) sin causar error ninguno en la determinación de Mo(VI) incluso para proporciones Mo:Fe tan elevadas como 1:500

1.5.- Eliminación de la interferencia debida la W(VI).

La interferencia debida al W(VI) se muestra como la más problemática y seria. Se ha comprobado que aunque los ácidos tartárico y oxálico en concentraciones finales del 2% y 0.5% respectivamente, estabilizan la disolución impidiendo la formación de precipitados, los complejos formados no son suficientemente estables para enmascarar el W(VI) frente a la acción de la 5-7 Dibromoxina. Otros agentes ensayados como el ácido ascórbico y EDTA, tampoco dieron resultados satisfactorios. En consecuencia, en las determinaciones de Mo en aceros por el método que se propone el W debe estar ausente (lo que ocurre de hecho en muchas muestras reales de aceros)

B.2.- APLICACION ANALITICA A LA DETERMINACION DE Mo(VI) EN MUESTRAS REALES.

2.1.- Generalidades.

El molibdeno, aún en pequeña concentración, confiere buenas propiedades a los aceros, provocando un aumento notable tanto en la dureza como en la resistencia a la tracción de las aleaciones correspondientes.

La facilidad del Mo para combinarse con el carbono, formando carburos estables, es la responsable de la mejora por dichos elementos de la calidad de las aleaciones refractarias al aumentar su resistencia a altas temperaturas. Así las aleaciones Mo-Ti-Zr conteniendo aproximadamente 0.5% Ti; — 0.07 % Zr y 0.01% C sustituyen en muchas de sus aplicaciones al molibdeno — metal, ofreciendo una mayor resistencia a las altas temperaturas que cuando el molibdeno no se encuentra aleado. Este tipo de muestras, se suele atacar con agua regia llevándose hasta humos de SO_3 con ácido sulfúrico posteriormente.

En general, el molibdeno y las aleaciones en base molibdeno, son solubles en ácido nítrico ó sulfúrico concentrados, agua regia (201), diversas — mezclas de ácidos minerales fuertes y ácido fluorhídrico (202), peróxido de — hidrógeno al 30% más ácido nítrico (203), y por fusión con carbonato sódico-peróxido sódico (204).

Kirkbright y colaboradores (205) para aceros con un contenido en Mo — comprendido entre 0.01 y 0.2%, utilizan el ataque con ácido clorhídrico y nítrico concentrados en proporción 10:1 respectivamente.

El método de ataque empleado para el presente trabajo, es el preconizado por Winning y Miller (206), que incluye el ácido fosfórico en la mezcla de ataque, ya que la disolución es más rápida y segura y, como se desprende de la tabla XXI, los fosfatos no interfieren en la determinación del elemento.

2.2.- Análisis de las Muestras.—

El procedimiento seguido fué el siguiente:

a) Método de ataque.-

Se pesa una cantidad entre 0.2 - 2 gramos de muestra, dependiendo de su contenido en Mo. Se coloca la muestra en un erlenmeyer de 250 ml y se ataca con una mezcla formada por 10 ml de H_2SO_4 concentrado, 12,5 ml de H_3PO_4 concentrado y 25 ml de HNO_3 concentrado. Se calienta suavemente para favorecer la disolución al principio, y después más fuertemente hasta aparición de humos de SO_3 . Al cabo de unos 30 minutos los aceros están totalmente atacados y, una vez fría la solución, se afora posteriormente a 100 ml, con agua bidestilada.

b) Método espectrofotométrico general.-

En embudos de separación de 100 ml se toman alícuotas apropiadas de la disolución obtenida en el ataque de la muestra (alícuotas que contendrán entre 20 y 60 μg totales de Mo). Después de añadir la cantidad de NH_3 1:1 - necesaria para conseguir neutralidad, se añaden 2 ml de ácido ascórbico al 5%, 10 ml de H_2SO_4 8M y la cantidad de agua bidestilada necesaria para que la concentración final en ácido sulfúrico sea 4 M y el volumen total de fase acuosa, 20 ml.

A continuación se añaden 10 ml de solución de 5 - 7 Dibromoxina al 0.7% en cloroformo, favoreciendo el paso del reactivo a la fase acuosa mediante agitación suave, pasándose después a una agitación manual más fuerte durante 5 minutos para extraer el molibdeno. Finalmente se mide la absorbancia de la fase orgánica a 387 nm frente a un "blanco de referencia". Ambas fases orgánicas, la de la muestra y del blanco, se secan sobre papel de filtro Whatman Nº 1.

.3. Discusión de Resultados.-

Dicho procedimiento de análisis, se aplicó a la determinación de mo-

libdeno en tres aceros certificados diferentes, cuya composición y procedencia se dan en la tabla XLVI.

En los aceros conteniendo Nb, el extracto clorofórmico final se "lava" con 5 ml de ácido oxálico al 2% para reextraer a la fase acuosa el dibromoxinato de Nb(V) extraído.

En los análisis preliminares se comprobó que el método de ataque utilizado presenta un cierto sesgo negativo de aproximadamente un 3%. Por ello se empleó para los análisis una curva de calibrado obtenida con un acero patrón de Mo sometido al proceso de ataque y método espectrofotométrico general propuestos.

Como "blancos de referencia" y para mayor exactitud, se utilizaron las soluciones clorofórmicas que resultan de aplicar el método espectrofotométrico propuesto a cantidades adecuadas (correspondientes a las tomadas para el análisis del acero), de una disolución artificial de composición similar a la de la muestra, pero exentas de molibdeno.

Los resultados obtenidos en los análisis se encuentran en la tabla — XLVII, donde se expresa también la exactitud de las diversas determinaciones.

A la vista de los resultados obtenidos, podemos afirmar que el procedimiento de análisis de Mo que se propone, por extracción con 5-7 Dibromoxina en cloroformo, proporciona resultados plenamente satisfactorios en la determinación de Mo en presencia de grandes cantidades de hierro, siendo adecuado — por tanto para el análisis del elemento en muestras ferrosas.

TABLA XLVI

Composición de los aceros analizados

<u>Tipo de muestra</u>	<u>C</u>	<u>Si</u>	<u>Mn</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cr</u>	<u>Ni</u>	<u>Mo</u>	<u>Nb</u>	<u>Al</u>
Acero F- 155	0,111	0,203	0,519	0,0215	0,0186	1,026	0,131	0,187	—	—
Acero F- 174	0,372	0,270	0,495	0,0171	0,0100	1,606	0,105	0,190	—	1,026
Acero CAS 3	0,05	0,9	1,1	—	—	19,0	10,3	1,0	0,95	—

Valores certificados por el Instituto del Hierro y del Acero (C.E.N.I.M.)

TABLA XLVII

Resultados obtenidos en la determinación de Mo en aceros

Tipo de muestra	gramos pesados	mgs Mo en contrados	Valor medio	Valor cer tificado mgs Mo	% Er
	1,070.3	2,05 2,10 2,00	2,05	2,00	+2,5
Acero F-155	1,604.3	2,95 3,10 3,05	3,03	3,00	+1,00
	2,141.0	4,15 4,10 4,05	4,10	4,00	+2,5
Acero F-174	1,619.6	3,20 3,10 3,10	3,13	3,07	+1,9
	2,130.2	4,00 4,10 4,20	4,10	4,04	+1,5
	0,277.5	2,75 2,70 2,70	2,72	2,77	-1,9
CAS 3	0,251.0	2,45 2,50 2,45	2,47	2,51	-1,7

B.VI. ESPECTROMETRIA DE EMISION ATOMICA
CON PLASMA GENERADO POR INDUCCION,
ICP, EN EL ANALISIS DE NIOBIO.

I. ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA TECNICA EMPLEADA.

I.1.- INTRODUCCION: Desarrollo Histórico.

Como se ha indicado en el objeto de la presente Tesis, el problema — del análisis del Nb(V), especialmente a nivel de trazas, sigue preocupando a la comunidad científica internacional (1), siendo preciso investigar nuevos métodos analíticos más sensibles y selectivos para el elemento.

Hasta ahora, hemos investigado métodos de análisis extractivo-espectro fotométricos basados en la formación de compuestos quelatos extraíbles en disolventes orgánicos y los "métodos amplificados", basados en que el Nb(V) puede formar heteropoliácidos con Mo y P donde la relación Nb:Mo es muy elevada, con medida final del Molibdeno por Espectrometría de Absorción Atómica con — llama.

Por otra parte, la Espectrometría de Emisión con fuente de Plasma acoplado inductivamente, ICP, con sus características fundamentales: Temperaturas de 6000°K, atmósfera inerte de argon y tiempo relativamente largo de residencia de la especie a atomizar y excitar en el Plasma, proporciona una fuente de excitación ideal para todos aquellos elementos formadores de óxidos refractarios en las llamas. En particular, el ICP se muestra como la fuente de excitación espectroquímica más idónea para el elemento central de esta tesis: El Niobio.

La determinación directa de Nb(V) en disoluciones acuosa por Espectrometría de Plasma ICP, y la formación y extracción del heteropoliácido ternario Niobofosfomolibdico como fase previa a la determinación final del Mo por Emisión con el ICP, en lugar de la Absorción Atómica clásica, constituyen el objetivo del presente capítulo.

Debido a la novedad de la Espectrometría de Plasma en el campo de la

Química Analítica Moderna, es muy conveniente revisar los fundamentos generales y características analíticas más relevantes de la técnica que nos ocupa.

Desarrollo histórico.

Fué Babat (207) en 1947, el primero en producir un plasma por acoplamiento inductivo de radiofrecuencias a un tubo de descarga con aire en su interior, aunque las paredes del tubo se fundían.

Varios años más tarde, Reed (208-210), diseñó una antorcha de cuarzo con una entrada tangencial de gas. El flujo de gas estabilizaba el plasma formado y lo separaba de las paredes de la antorcha, evitando así que ésta se fundiera. Trabajaba con potencias de hasta 10 kw y a frecuencias de 4MHz y estudió mezclas de Argon con otros gases (p.e.: He, H_2 , O_2 y aire).

Por la misma época, Greenfield y colaboradores en Inglaterra (211), fueron los primeros en utilizar un plasma de alta frecuencia como fuente de excitación para emisión atómica. La antorcha que utilizaban era de cuarzo y consistía en tres tubos concéntricos, con tres entradas de gas, dos de las cuales eran tangenciales. Trabajaban con una potencia de RF de 2,5 kw y a una frecuencia de 36MHz . El aerosol de muestra, se introducía por el centro del plasma y la cola de la llama, era enfocada en la rendija de entrada del espectrómetro.

Un poco más tarde, en Estados Unidos, Wendt y Fassel (212) utilizaron el mismo tipo de antorcha, aunque trabajaron con flujos laminares de gas. La muestra no penetraba en el interior del plasma, sino que pasaba alrededor de la parte externa del centro del mismo, (plasma elicoidal). En el mismo año, el grupo de Greenfield (213), llegó a la conclusión de que operando con

nitrógeno en lugar de argón, se podían obtener mejores resultados, aunque era necesario trabajar con más potencia para disociar el gas nitrógeno.

Dickinson y Fassel (214), explicaron la diferencia existente entre un plasma toroidal y elicoidal (figura 22), y en aquella época, llegaron a la conclusión de que el plasma toroidal era una fuente de excitación muy prometedora.

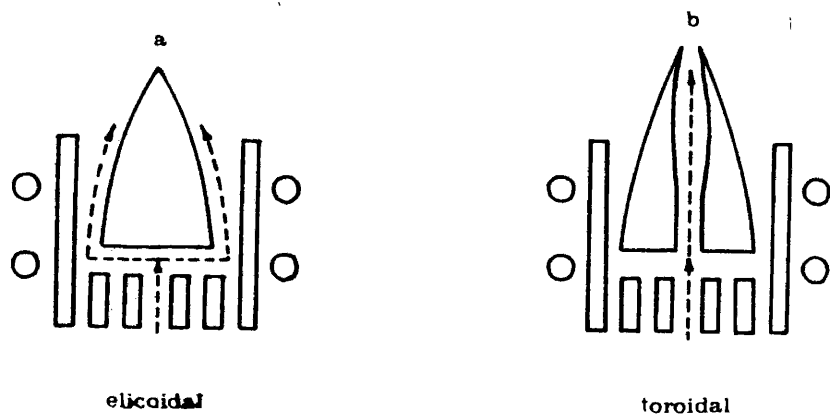


FIGURA 22

Truitt y Robinson (215) trabajaron con una antorcha desmontable de cuarzo con tres tubos y una tensión, también de cuarzo, con observación a través de las paredes de la antorcha, encontrando que de esta forma, disminuía la emisión de bandas moleculares debidas a especies NH^+ y N_2^+ . A esta misma conclusión llegaron Greenfield y Smith (216), utilizando una antorcha convencional pequeña.

Entre los años 1970-1975, se ha investigado muy activamente sobre las características analíticas del Plasma - ICP como fuente de excitación - espectroquímica, comparando su poder de detección frente a otras técnicas espectroscópicas (217, 218).

Estudios sobre el mayor rango de linealidad que presenta la fuente ICP frente a otras fuentes de excitación (por ejemplo, las llamas), fueron realizadas por Kirkbright y Ward (219, 220), demostrando que ello era debido al menor grado de Autoabsorción que en condiciones normales de trabajo, se presenta en la fuente ICP.

Un dispositivo óptico para medida de distribuciones espaciales en la fuente ICP ha sido descrito por Kornblum y de Galan (221), siendo este tipo de medidas de una extraordinaria importancia actual para el estudio de la espectrofísica del plasma ICP.

Greenfield y colaboradores (222), utilizan una fuente de ICP de RF de alta potencia totalmente automatizada, diferente a los de la mayoría de los investigadores en el sentido de que opera con argón (10 - 35 litros/min) y con una corriente de nitrógeno como gas refrigerante (20 - 70 litros/min).

Sin embargo, cuando se opera con baja potencia (1 - 2 kw) se utiliza una fuente ICP a base de argón únicamente (223), la cual es hoy día el tipo de fuente más popular y utilizado.

Así Boumans y De Boer (224 - 226) evaluaron este ICP de Argón como método de análisis multielemental frente a otras técnicas establecidas, llegando a la conclusión de que se trata de una fuente de excitación espectroquímica casi ideal para análisis de muestras en solución, especialmente porque presenta una alta sensibilidad y unos buenos límites de detección para líneas -

de alta energía (características en las que incluso supera al plasma ICP de alta potencia de N_2 - Ar preconizado por Greenfield (227)).

I.2.- FUNDAMENTOS GENERALES DE LA EXCITACION EN UN PLASMA ICP

A fines prácticos podemos definir el plasma como "cualquier volumen - radiante gaseoso a alta temperatura constituido por una mezcla de partículas neutras (átomos y moléculas) y partículas cargadas (iones y electrones), siendo estas últimas especies, las principales responsables de las propiedades - del plasma". Es pues, un gas altamente ionizado que emite radiación.

Para caracterizar el estado físico de un plasma, es necesario conocer exactamente algunos parámetros como son: las densidades de todas las especies que lo forman y la temperatura del plasma.

Sin embargo, el concepto de temperatura del plasma merece una atención especial, ya que aparece en los 4 procesos básicos que tienen lugar en el plasma:

ENERGIA CINETICA DE LAS MOLECULAS (T traslacional)

La temperatura T de cualquier especie, puede relacionarse con la energía de traslación: $\frac{1}{2}mv^2 = KT_{cin}$ [59] de dicha especie, así pues, T_{at} (gas) y T_{el} serían las correspondientes temperaturas de los átomos (gas) y de los - electrones. La temperatura traslacional ó cinética se igualará para todas las especies que forman el plasma, cuando exista un nº elevado de colisiones y - se produzca una transferencia eficiente de energía cinética entre ellas.

El electrón, cuya masa es muy pequeña, necesita un gran nº de colisiones para redistribuir su energía entre las partículas más pesadas (iones,

átomos y moléculas). Si esto no sucede, $T_{el} \neq T_{gas}$.

DISOCIACION DE MOLECULAS EN ATOMOS (Distribución Boltzman)

Al existir un equilibrio de disociación de las moléculas en átomos, - la ley de Boltzman predice la relación de equilibrio:

$$\frac{n_{at}}{n_{mol}} = k \cdot e^{-E_{dis}/KT_{dis}} \quad [60]$$

donde E_{dis} y T_{dis} son energía y temperatura de disociación respectivamente.

EXCITACION DE ATOMOS Y/O IONES. (Distribución Boltzman)

Análogamente, según Boltzman, la distribución de partículas excitadas (es decir, que se hallan en un nivel de la energía por encima del fundamental) en el equilibrio, vendrá dada por:

$$\frac{n^*}{n_o} :: e^{-E_{exc}/KT_{exc}} \quad [61]$$

siendo E_{exc} energía de excitación y T_{exc} , temperatura de excitación.

IONIZACION DE LOS ATOMOS

Del mismo modo, la ecuación de SAHA para la ionización de un átomo pre dice que en el equilibrio, la relación entre los átomos y los iones del mismo tipo :

$$\frac{n_e}{n_{at}} = \frac{n_{ion}}{n_{at}} :: e^{-E_{ion}/KT_{ion}}$$

[62]

siendo E_{ion} energía de ionización y T_{ion} , temperatura de ionización.

Cuando el plasma está en equilibrio térmico, las t_{as} de los cuatro procesos son iguales, cumpliéndose para el mismo todas las relaciones expuestas. Esto ocurre en los plasmas formados a altas presiones donde el nº de colisiones de los electrones con el resto de las partículas es muy elevado, distribuyéndose por igual suficiente energía cinética a los electrones, átomos o iones.

Por el contrario, existen plasmas (por ejemplo, plasma de Microondas), donde estadísticamente el nº de colisiones producidas no son suficientes como para que la energía cinética alcanzada por los electrones, pueda calentar algas (se redistribuya adecuadamente).

En este tipo de plasmas, que no están en equilibrio térmico, se cumple que:

$$T_{el} > T_{ion} > T_{ex} > T_{dis} > T_{gas}$$

Hoy parece claro, que el Plasma de Argon típico ICP no está en equilibrio térmico (228).

Como la intensidad de radiación de la línea analítica, elegida, es proporcional a n (nº de átomos en el estado excitado), la sensibilidad analítica alcanzada dependerá del valor de n , es decir, de las constantes carac

terísticas del elemento a analizar: E_{ion} , E_{dis} , E_{exc} , así como de los parámetros de temperatura del plasma: T_{ion} , T_{dis} , y T_{exc} . Por otra parte, la volatilización de la muestra en el plasma, vendrá controlada por la temperatura cinética del gas (iones y átomos)

Así pues, el conocimiento de tales parámetros es fundamental para comprender las propiedades del Plasma como fuente de excitación en análisis Espectroquímico.

Generación de un plasma ICP

Un plasma natural lo constituye la corona solar.

Pero con fines analíticos, un pequeño plasma de ICP se puede generar en el gas que atraviesa un tubo de cuarzo colocado en el interior de una bobina de inducción, que está conectada a un generador de Radiofrecuencias.

Cuando se conecta el generador, se crea un campo magnético alterno H , cuyas líneas de fuerza se cierran axialmente a través de la bobina, (figura 23); el gas que pasa a través del tubo de cuarzo es "sembrado" con electrones mediante un Tesla.

Dichos electrones son acelerados por el campo magnético alcanzando energía suficiente para ionizar el Argon. Los iones Ar y los electrones son así inducidos por el campo H a describir corrientes circulares y horizontales, creándose así corrientes cortocircuitadas en torno de las líneas del campo (eddy currents). Estas partículas positivas y negativas ofrecen resistencia al flujo de gas que asciende por el tubo y además por efecto Joule de los cortocircuitos, calientan fuertemente el gas, ionizándolo nuevamente y creándose el Plasma. (especie de llama muy luminosa).

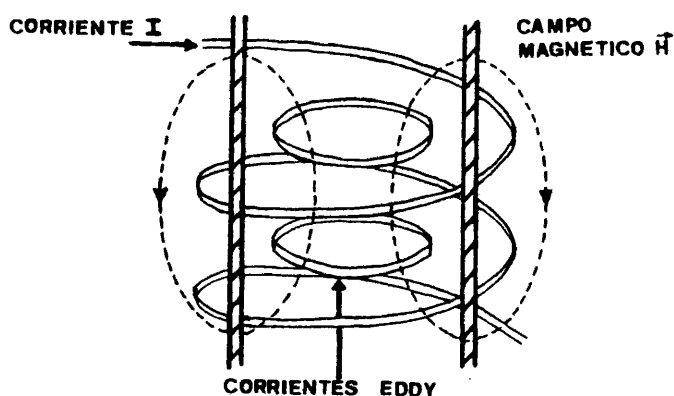


FIGURA 23

Para separarla descarga de las paredes del tubo, se coloca un segundo tubo interior y concéntrico con el primero, con una entrada tangencial de gas entre ellos. El aerosol de la muestra, arrastrado por el efecto Venturi de la corriente de gas, atraviesa a bastante velocidad un tercer tubo bastante estrecho (inyector), colocado axialmente (formando un canal), a través de la descarga, en el que la muestra alcanza temperaturas entre 6000 - 9000° K.

La introducción axial de la muestra y la estabilización en forma de torbellino de la descarga, debido a la introducción tangencial del gas formador del plasma (208) son aspectos muy importantes de la fuente de excitación ICP.

En el plasma se pueden distinguir varias zonas con temperaturas dife-

rentes (29) que conviene definir con fines analíticos. Figura 24.

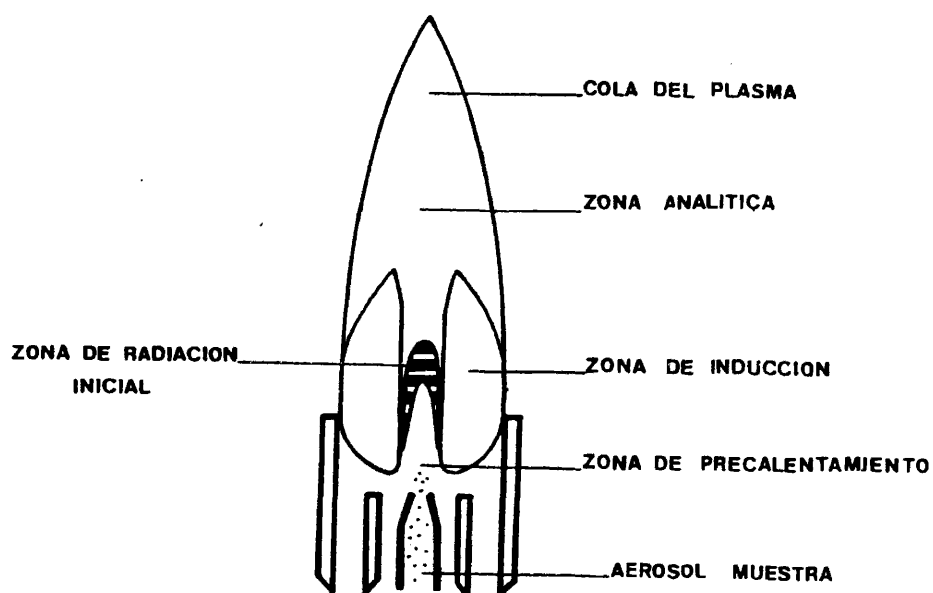


FIGURA 24

- Una zona de inducción a una temperatura de 10.000°K , donde se produce la vaporización, disociación y excitación de la muestra. En esta zona, la emisión del continuo es muy elevada.

- Una zona de radiación inicial, donde el analito comienza ya a emitir al haber pasado por la alta temperatura del plasma.

- Una zona de observación analítica situada entre 15 - 25 mm. por encima de la espira superior de la bobina, donde la temperatura oscila entre 5500 - 8000° k. La emisión del continuo es muy baja.

- Una cola o pluma del plasma.

El tiempo que tardan los productos de descomposición de la muestra - en alcanzar la altura de observación es de 2 milisegundos.

Es decir, que la temperatura a la que se ve sometida la muestra y el tiempo de residencia en el plasma, es dos veces mayor que en una llama $N_2O - C_2H_2$ (la llama más calorífica utilizada en un análisis por espectroscopía).

La combinación de estos dos efectos asegura una completa vaporización y un alto grado de ionización de la muestra. Además esto tiene lugar en una atmósfera inerte (en oposición a la atmósfera creada en llamas convencionales), por lo que el tiempo de vida de los átomos libres e iones formados es mayor que en aquellos.

Mecanismos de excitación en el Plasma: Fundamento del Análisis Cuantitativo.

Al estudiar la radiación que emite un plasma ICP, se pueden observar tres tipos de espectros:

1.- Espectro de líneas: Se produce por desactivación radiacional de los iones y átomos excitados en el plasma.

La medida de la intensidad luminosa a la frecuencia elegida para cada

elemento, constituye la base del análisis cuantitativo. La expresión general es (229):

$$I_v = \frac{g_i}{z(t)} \cdot h\nu \cdot e^{-h\nu/k T_{exc}} \cdot A_{ij} \rightarrow j \frac{d\phi}{4\pi} \cdot L \cdot N_{total} \quad [63]$$

ya que $I_v = A_{ij} \cdot N_i \cdot h\nu$ y $N_i = \frac{1}{z(t)} \cdot g_i \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT_{exc}}} \cdot N_{total}$

donde: A_{ij} es el coeficiente de probabilidad de la transición de Eistein.

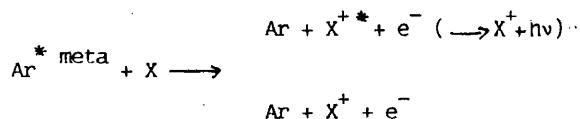
$z(t)$ es la función de partición.

g_i degeneración del nivel i .

$\frac{d\phi}{4\pi}$ es la porción de ángulo sólido captada por la óptica del espectrómetro.

L es la longitud de paso óptico de la emisión en la fuente.

Sin embargo, algunos autores han encontrado que la población de iones en el estado excitado y por lo tanto la intensidad de las líneas iónicas en un ICP, es mucho más elevada que la esperada. Esto puede ser debido a que el mecanismo de excitación no es de simples colisiones, sino que puede tener lugar en términos de excitación por argon metaestable según la ionización de Penning (230).



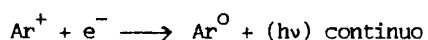
En el proceso de colisión de un átomo de argon meta-estable y un átomo X de analito, puede producirse un átomo de Ar en estado fundamental, un ión X^{+} , tal vez excitado, y un electrón. Según este mecanismo, un átomo en es

tado fundamental X, puede inducir a una mayor población de iones X^+ , que la esperada según el equilibrio de ionización y por lo tanto se producirá un aumento en las intensidades de las líneas iónicas.

Estos procesos no térmicos (se ha demostrado que el ICP no está en LTE ó equilibrio térmico local), suelen producirse en plasmas de baja potencia (que no están en equilibrio térmico).

2.- Espectro de bandas: Debido a transiciones electrónicas de moléculas que no se rompen como: OH (en la región de 260 - 325 nm). También pueden producir bandas de emisión, aunque menos intensas, las especies: NO, NH^+ , NH_2^+ , CN y C_2 .

3.- Espectro continuo: originado por el proceso de recombinación de iones y electrones produciéndose un átomo (ó ion de carga menor) excitado, y cediendo se la energía como radiación continua.



2.1.- Estudio crítico de las características de la OES-ICP.

Antes de discutir las características analíticas de la fuente ICP - en espectroscopía de emisión, vamos a enumerar las propiedades ideales que debería poseer cualquier fuente de emisión:

- 1.- Capacidad para excitar líneas de un gran número de elementos.
- 2.- Alta sensibilidad.
- 3.- Buena estabilidad.
- 4.- Que esté libre de interferencias químicas, espectrales, de ionización y físicas.

- 5.- Buena reproducibilidad en la introducción de muestras.
- 6.- Facilidad de manejo.

Comentaremos cada una de tales características para el caso concreto que nos ocupa, para ver en que medida el ICP se aproxima a la fuente ideal.

Sensibilidad y límite de detección.

La concentración de analito que produce una señal neta, cuyo valor es n veces la desviación standard del fondo (S_b), en la señal del fondo, se denomina "límite de detección". Algunos autores como Boumans (231), dan a n el valor 2, y otros como Fassel (232) toman $n = 3$.

La sensibilidad se define como la pendiente de la curva de calibrado, $I_E = f(\text{conc})$.

Definiremos a continuación una serie de parámetros necesarios:

Sea X_b la señal neta del fondo, es decir, excluyendo la posible contribución de los reactivos en el blanco (ó de la corriente oscura cuando las medidas se realizan en corriente continua).

X_1 = señal neta asociada a una concentración de analito $X_1 + X_b$ = señal total.

Como en OES - ICP se supone que las líneas de calibrado son rectas y pasan por el origen, se determina S a partir de la medida de una señal X_0 obtenida para una concentración C_0 .

$$S = \frac{X_0}{C_0} \quad [64]$$

El límite de detección, será por la definición anterior:

$$C_L = n (RSD)_b \cdot \frac{C_o}{X_o} \quad [65]$$

Si multiplicamos y dividimos por X_b , queda:

$$C_L = \frac{n(RSD)_b}{X_b} \cdot \frac{X_b}{X_o} \cdot C_o = n (RSD)_b^{rel} \cdot \frac{X_b}{X_o} \cdot C_o \quad [66]$$

Según diversos autores (231, 232, 233), la desviación típica relativa del fondo, para un aparato determinado, se mantiene dentro de unos ciertos límites prácticamente constantes pudiendo, el valor de $\frac{(RSD)_b}{X_b}$, variar entre 0,005 y 0,03, según el aparato.

Puesto que el BEC (background equivalent concentration), se define según: $\frac{X_b}{X_o} \cdot C_o$, (la concentración de analito expresada en mg/litro, que da una señal de emisión igual a la intensidad del fondo en la línea considerada nos queda que:

$$C_L = n(RSD)_b^{rel} \cdot BEC \quad [67]$$

Esta ecuación muestra los efectos separados del ruido del aparato y de la magnitud del fondo, pudiéndose así apreciar los papeles que juegan los tres componentes del sistema ICP: fuente de excitación, óptica y electrónica.

Algunos fabricantes, definen el límite de detección como la concentración equivalente a dos veces el valor de la desviación standard de una concentración de analito, muy pequeña, concretamente cinco veces inferior al

valor del B.E.C. tabulado por los mismos (en mg/litro).

Boumans y Barnes (234), han recopilado los mejores límites de detec
ción obtenidos con un ICP para 70 elementos en solución acuosa. En la Tabla
XLVIII se incluyen estos datos, (utilizando nebulización convencional, nebuli
zador neumático y con nebulizador ultrasónico) a fines de consulta comparati
va.

Utilizando nebulización ultrasónica, se alcanza una sensibilidad en
tre 3 y 10 veces mejor que con nebulizador neumático, pero debido a la mayor
complicación y problemas del nebulizador ultrasónico es mas realista tomar co
mo referencias los límites de detección obtenidos con nebulización neumática.

En cualquier caso, al pasar al análisis de muestras reales los lími
tes de detección de la Tabla empeoran respecto a los que se obtienen en solu
ciones acuosas puras. Es decir, hay varios factores que influyen negativamen
te en el límite de detección como son:

- Emisión de los elementos que forman la matriz, ya que hacen aumentar el -
fondo en algunas regiones del espectro (235). El Ca y el Mg constituyen ejem
plos típicos de este efecto de matriz.

- Solapamiento espectral en las líneas de análisis de un elemento determinado
debido a la presencia de elementos de transición cuyos espectros de emisión
son muy ricos en líneas.

- Aumento del fondo por introducción de disolventes y reactivos anadidos pa
ra preparar la muestra "disminuyendo la relación señal / fondo. Además también
se produce un aumento del ruido del fondo. Elementos como el Si, B y el Ca,

TABLA XLVIII

Límites de detección en solución acuosa pura, para distintos elementos, utilizando nebulizador neumático (PN) y ultrasónico (USN).

Elemento/linea (nm)	C_{LUSN} (ng/ml)	C_{LPN} (ng/ml)
Ag I 328,07	-	2
Al I 396,15	0,2	1
Al I 308,22	0,4	7
As I 193,76	2	25
As I 228,81	6	30
Au I 267,59	-	0,9
B I 249,77	0,1	0,2
Ba II 455,40	0,01	0,06
Be I 234,86	0,003	0,03
Bi I 289,80	10	50
C II 193,04	-	100
Ca II 393,37	0,0001	0,0005
Cd I 228,80	0,2	0,3
Cd II 226,50	0,07	0,4
Ce II 418,66	0,4	2
Co II 238,89	0,1	0,4
Cr II 267,72	0,08	0,5
Cr I 357,87	0,1	1
Cu I 327,40	0,06	0,3
Dy II 353,1	-	4
Er I 400,8	-	1

TABLA (CONT)

XLVIII

<u>Elemento/linea</u> <u>(nm)</u>	<u>C_{LUSN} (ng/ml)</u>	<u>C_{LPN} (ng/ml)</u>
Eu II 381,97	-	0,06
Fe II 259,94	0,09	0,2
Fe II 261,19	0,5	7
Ga I 417,21	0,6	3
Gd II 342,25	0,4	2
Ge I 265,12	0,5	2
Hf II 339,98	-	10
Hg I 184,96	-	1
Hg I 253,65	1	50
Ho II 345,6	-	3
I I 206,16	-	10
In I 451,1	-	30
Ir I 322,1	-	70
K I 766,5	-	30
La II 408,67	0,1	0,4
Li I 670,78	0,02	0,3
Lu I 451,9	-	8
Mg II 279,55	0,003	0,01
Mn II 257,61	0,01	0,06
Mo I 286,41	0,3	0,5
N(NH) 336,0	-	100
Na I 588,99	0,2	0,1
Nb II 309,42	0,2	1
Nd II 401,22	0,3	1,5

TABLA (CONT)

XLVIII

<u>Elemento/linea</u> <u>(nm)</u>	<u>C_{LUSN}(ng/ml)</u>	<u>C_{LPN}(ng/ml)</u>
Ni I 352,45	0,2	2
Ni I 341,48	-	1
Os I 290,9	-	6
P I 253,56	15	30
Pb II 220,35	1	15
Pb I 283,31	2	10
Pd I 360,95	2	6
Pd II 248,89	2	6
Pr II 422,5	-	10
Pt I 265,95	0,9	2
Re II 209,2	-	25
Ru I 379,8	-	60
S I 182,03	-	30
Sb I 217,5	-	15
Sc II 361,3	-	0,4
Se I 196,03	1	15
Si I 251,6	-	2
Sm II 359,26	-	0,5
Sn I 190,0	-	6
Sn I 284,00	-	10
Sn I 303,41	3	20
Sr II 407,77	0,003	0,02
Ta II 296,51	5	70

TABLA (CONT)

XLVIII

<u>Elemento/linea</u> <u>(nm)</u>	<u>C_{LUSN}(ng/ml)</u>	<u>C_{LPN}(ng/ml)</u>
Ta II 240,1	-	50
Tb II 350,92	0,1	0,5
Te I 238,58	-	15
Th II 401,91	-	3
Ti II 334,94	0,03	0,2
Tl I 377,6	-	75
Tm II 346,22	-	0,15
U I 385,96	1,5	8
V II 309,31	0,06	0,2
V II 311,07	0,09	2
W II 276,43	0,8	5
Y II 371,03	0,04	0,08
Yb II 369,42	0,02	0,1
Zn I 213,86	0,1	0,3
Zr II 343,82	0,06	0,3

se caracterizan porque aumentan los blancos reduciendo la relación señal / fondo. Se les conoce como elementos "interferentes de blanco".

Teniendo en cuenta estos factores y la necesidad de disolver la muestra (aproximadamente un 1%), cuando es sólida, los rangos de concentración alcanzados en un ICP de argón, referidos al sólido, oscilan entre 0,1 - 100 $\mu\text{g}/\text{gr}$ del elemento en la muestra sólida, (que corresponden a 0,1 - 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ en las disoluciones acuosas).

Aunque la Absorción Atómica con cámara de grafito es en la actualidad más sensible (por ejemplo, en análisis de muestras biológicas), debemos resaltar que el ICP es una técnica ideal para análisis de trazas de elementos que forman compuestos refractarios en la llama: Si, Al, Nb, Ta, Zr, etc.

Precisión y Exactitud.

En cuanto a la reproducibilidad de la señal, el ICP se comporta como un sistema limitado por la fluctuación del ruido en el sentido definido por Winefordner (236), es decir, que la desviación standard relativa del fondo y de la muestra, dependen de: el nivel de concentración, el tipo de matriz, la deriva del equipo, parámetros experimentales elegidos, etc., siendo sin duda alguna, la inestabilidad del nebulizador, el factor que más dificulta la precisión de los análisis.

Se puede decir, que trabajando con una concentración 50 - 100 veces el límite de detección, la desviación standard relativa es aproximadamente del 1%.

La exactitud viene condicionada logicamente por factores muy diversos como son: todos los tipos de interferencias, métodos de preparación de -

las muestras, operación correcta del instrumento, etc. (237).

Selectividad: Interferencias en el Plasma ICP.

Los tipos de interferencias a considerar en emisión por ICP son los siguientes:

- Interferencias espectrales: Resultan cuando la línea analítica de interés no se puede resolver por estar solapada con una línea de otro elemento, por un espectro de banda ó por un fondo espectral, produciéndose un aumento indebido en la intensidad de la señal analítica a medir.
- Interferencias Químicas: Pueden tener lugar en las fases condensadas y va por en el plasma mismo. En la fase condensada, se pueden producir cambios en la intensidad de emisión, debido a la formación de compuestos estables ó a diferencias en la volatilización. En la fase vapor, se producen debido a alteraciones en la excitación, ionización o equilibrio de difusión.
- Interferencias Físicas. Pueden producirse como resultado de cambios en los parámetros operacionales de la fuente, del espectrómetro ó, lo más corriente, del dispositivo de introducción de la muestra.

Además de estos grandes grupos, habría que añadir, los posibles fenómenos de contaminación por materiales de concentración de la antorcha, del sistema de introducción de la muestra ó de los gases con que se trabaja.

Analicemos brevemente las características de estos tipos de interferencias:

- Interferencias espectrales.

Constituyen, contrariamente a lo que sucede en A.A. de llama, uno de los problemas más serios en OES - ICP.

Dahlquist y Knoll (237) observaron que los espectros de ICP presentan una serie de líneas superpuestas sobre un continuo, de modo análogo a lo que sucede en espectroscopía de arco cuando se realizan análisis de trazas. El intento de resolver este problema, ha supuesto un resurgir de los métodos de corrección de fondo ya utilizados en detección fotográfica clásica (238).

El espectro ICP, y en particular el emitido por un ICP - Argon, es bastante diferente a los espectros de Arco y Chispa, ya que en él, pueden aparecer solapamientos espectrales no esperados y un aumento de la luz dispersada, si bien estos problemas pueden minimizarse dependiendo del tipo de red y espectrómetros utilizados (235).

Para una buena exactitud en los análisis por OES - ICP debe realizarse, cuando sea necesario, una corrección del fondo midiendo la emisión en las proximidades del máximo de la línea analítica. Actualmente, los espectrómetros comerciales pueden realizar medidas del fondo en un pequeño intervalo de longitudes de onda a ambos lados del pico de emisión y corregir dicho fondo de forma automática (239).

- Interferencias Químicas.

La elevada temperatura, el tiempo de residencia (2 milisegundos) y la atmósfera químicamente inerte a que se ven sometidas las partículas de analito en el tunel de la descarga anular, producen un alto grado de atomización y excitación (211, 240), haciendo del ICP - OES, una técnica relativa-

mente libre de interferencias de vaporización en comparación con las encontradas en otras técnicas de llama. De todos es conocido la interferencia de PO_4^{3-} sobre la línea del Ca. La figura 25 muestra comparativamente la interferencia del PO_4^{3-} y del Al sobre el Ca., en ICP y A.A.S.

La importancia del plasma anular con fines analíticos de selectividad fué demostrada por Veillon y Margoshes (241), que al emplear una antorcha sin inyector central, observaron marcados efectos de matriz debido seguramente a cambios en la temperatura del plasma, producidos por la corriente de analito alrededor de la descarga.

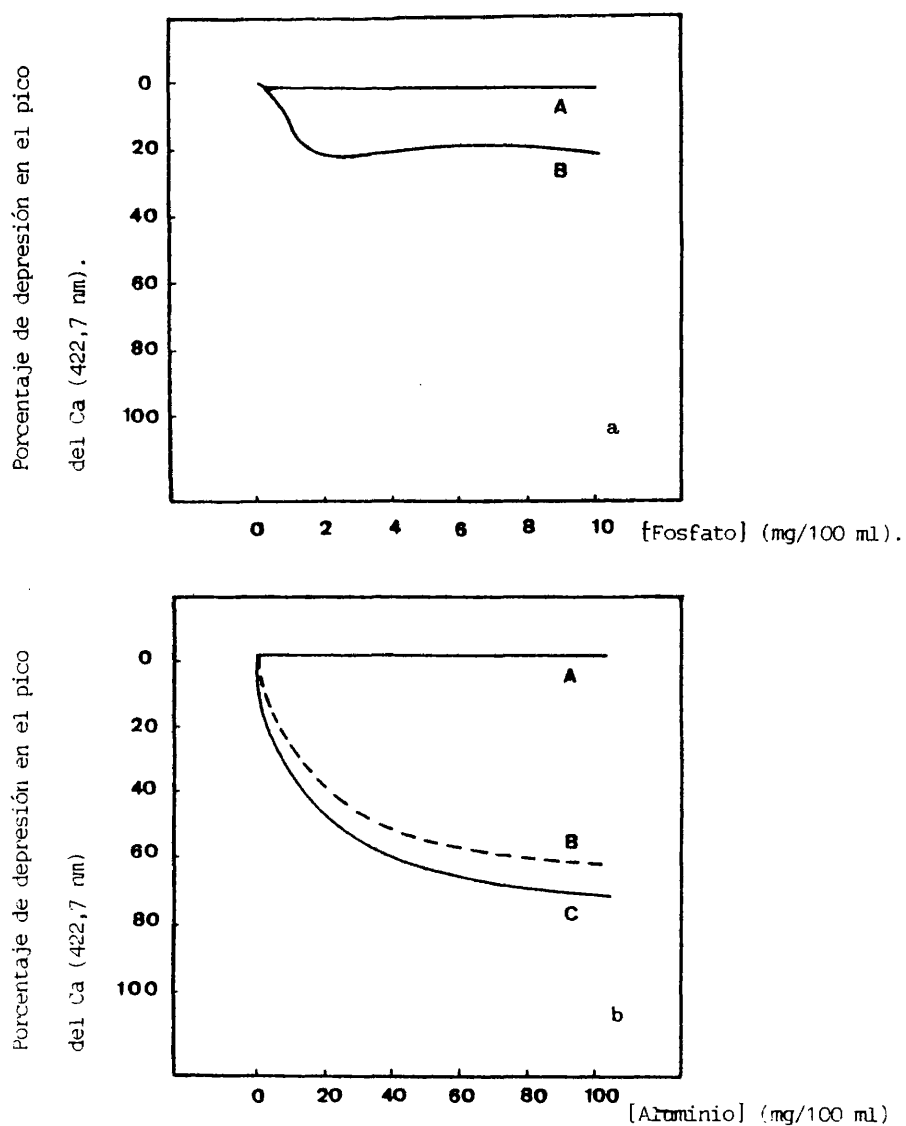
Cuando se trabaja en condiciones extremas (como potencias muy bajas y gran flujo de gas portador) como Kornblum y de Galan (242), se encuentran una serie de interferencias que se pueden resumir como combinación de tres - efectos: Cambios en la velocidad de la volatilización, en la temperatura de excitación y en el equilibrio de ionización; estas interferencias se pueden minimizar cuando no se trabaja en condiciones tan extremas (que es el caso de las condiciones analíticas).

Boumans y de Boer (243) encontraron que con una matriz de 1 mg/ml de concentración, las interferencias químicas observadas son pequeñas (menores de $\pm 10\%$).

- Interferencias de Ionización.

Debido a la gran temperatura del Plasma, y la elevada densidad electrónica ($10^{15} - 10^{16}$ electrones/cm³) (244) que retrogradan el equilibrio de ionización en un ICP - Argon, las interferencias de ionización no son importantes.

Efectos de (a) fosfato y (b) aluminio sobre la señal del Ca.



En figura a, la curva A es para OES-ICP y B para llama aire-acetileno.
En figura b. A es para OES-ICP, B; para llama aire enriquecido-acetileno y C para aire-acetileno.

FIGURA 25

Así, diferentes autores (218, 237, 240, 243, 245), han puesto de manifiesto que las interferencias de ionización pueden ser eliminadas ó reducidas a niveles muy pequeños optimizando los parámetros operacionales (potencia, altura de observación, y flujo de gas portador fundamentalmente) sin necesidad de utilizar amortiguadores espectroscópicos (en contra de lo que sucede en otras fuentes de emisión como el arco de corriente continua).

- Interferencias físicas. (Efectos de transporte y Nebulización)

La velocidad y forma en que un analito es introducido en el interior del plasma (que varía con la composición de la disolución muestra), constituyen los llamados efectos de transporte y nebulización.

Estos efectos junto con las interferencias espectrales constituyen el mayor problema a resolver en OES - ICP.

Los efectos de transporte y nebulización en el plasma ICP son similares trabajando con ICP de alta frecuencia N_2 -Ar (246) ó ICP de baja potencia (Ar). Dalhquist y Knoll (237) establecieron que cuando se trabaja — con grandes concentraciones de ácidos minerales, los cambios en la viscosidad de la muestra y por lo tanto de la velocidad de aspiración de la misma, producen grandes interferencias. El modo más simple de eliminarlas consiste en añadir igual concentración de ácido en muestras y patrones (obteniendo se así mejores resultados que utilizando la técnica del patrón interno).

Por otra parte cuando se trabaja con soluciones orgánicas, el factor limitante es la tensión superficial. Greenfield, llegó a encontrar una relación empírica entre la intensidad de emisión del analito (en presencia de disolvente orgánico) y la observada en agua, como una función de la viscosidad, η , tensión superficial, σ , y densidad, ρ , del líquido orgánico.

$$I_{org} = I_{agua} \frac{\eta}{(\sigma\rho)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{7,055}{\eta} + 1,245 \right) \quad [68]$$

Dahlquist y Knoll proponen como parámetros que contribuyen a las interferencias físicas el diámetro del tubo por donde se aspira la muestra y la configuración de la cámara de nebulización, ya que la modificación de esta última, puede hacer variar la distribución de gota, en función de la ecuación de Nukiyama y Tanasawa (247).

$$d_o = \frac{585}{V_G} \left(\frac{\sigma}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} + 597 \frac{\eta^{0,45}}{(\sigma\rho)^{\frac{1}{2}}} \left(1000 \frac{F_L}{F_G} \right)^{3/2} \quad [69]$$

La necesidad de trabajar con bajo flujo de gas portador ($F_G = 0,5 - 1,5$ l/min) y bajo flujo de aspiración de muestra (F_L) en un ICP de Argon, para que no se extinga, ha obligado a los investigadores a diseñar diferentes tipos de nebulizadores y cámaras de nebulización con el fin de alcanzar una mayor eficiencia en la nebulización (menos tamaño de gota).

Se puede distinguir entre nebulizadores neumáticos y ultrasónicos. Dentro de los primeros existen dos clases como son: el nebulizador de flujo cruzado (cross-flow) adaptado para su utilización en ICP por Kniseley (248, 249) y el nebulizador concéntrico de vidrio, cuyos diseños actuales (250, 251) proceden del diseño primitivo de Gouy (257).

Los nebulizadores ultrasónicos, cuya eficiencia fué investigada por Hoare y Mostyn (253), y por Went y Fassel (212) han sido utilizados por numerosos investigadores a lo largo del desarrollo del ICP como fuente de ex-

citación espectroquímica. Su mayor ventaja reside en que produce un fino aerosol de la muestra y su eficiencia de nebulización es independiente de la velocidad de flujo de gas portador (254). Por tales características los límites de detección alcanzados con este tipo de nebulizador son muy bajos. Olson y colaboradores (255), observaron un incremento de un orden de magnitud en el límite de detección y demostraron que era debido a que se introducía en el plasma una mayor proporción de analito (en definitiva de la muestra).

La limitación de este tipo de nebulizador es su gran "efecto de memoria", ya que el tiempo necesario para que la señal del analito, se reduzca a un 1%, es de uno ó dos minutos.

Hay que hacer constar que cuando se trabaja con ICP de baja potencia, y se eleva mucho la velocidad de arrastre de la muestra, es necesario utilizar un dispositivo de desolvatación, antes de introducir la misma en el interior de la descarga para evitar la inestabilidad del plasma que se suele producir cuando se introducen en él, grandes cantidades de agua. Esto supone complicar más el sistema de introducción de muestra y tiene efectos de memoria e "interferencias de solvatación".

Boumans y de Boer (243) encontraron que 4 mg de KCl producían una interferencia de $\pm 10\%$ para Fe, Zn, Cd, atribuyéndolo a pérdidas de analito en el aparato de solvatación.

En general se usan nebulizadores neumáticos y se recomienda que la concentración de sales disueltas no supere el 0,5% para evitar efectos de memoria (por deposición de sales en el tubo del gas refrigerante en el plasma) e incluso rotura del capilar interior del nebulizador concéntrico clásico.

Los mismos autores (256) demostraron, desde el punto de vista del aná

sis aplicado, que un nebulizador neumático de tipo "cross-flow" puede proporcionar un poder de detección superior al de un ultrasónico, ya que la concentración de sales que admite este último para producir un error de $\pm 10\%$ es de 0.1%, mientras que uno neumático, soporta hasta un 1% en sales disueltas.

Aunque se han mejorado los diseños de nebulizadores ultrasónicos, eliminando en parte, los efectos de memoria, consideraciones prácticas como: poder de detección, facilidad de manejo y menor costo, han hecho de los nebulizadores neumáticos el sistema elegido en análisis de rutina.

Rango de linealidad.

Hoy está perfectamente establecido que los procesos de autoabsorción - en la fuente ICP son mucho menos importantes que en otras fuentes (arco, chispa, llama, etc.)

Esta propiedad determina que "las líneas de calibrado" en ICP sean lineadas desde el límite de detección C_L hasta 4 ó 5 órdenes de magnitud por encima de él.

Como consecuencia de este hecho, no es necesario utilizar un nº elevado de patrones para realizar la calibración (con uno y el blanco es suficiente).

Por otra parte, los análisis de altas y bajas concentraciones de un elemento se pueden llevar a cabo utilizando una única línea analítica del mismo, lo que facilita el análisis multielemental simultaneo en una misma disolución (no es preciso hacer diluciones para encajar la concentración en la "recta de calibrado").

2.2.- Instrumentación básica.

Un espectrómetro de ICP consta de los siguientes componentes: Fuente, monocromador y sistema de registro.

La fuente consiste en un generador de RF que acopla su potencia a la antorcha del plasma. Esta consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo (ó de N_3B) colocados en el interior de una bobina de inducción (conectada con el generador de radiofrecuencias) (RF) normalmente de 27,2 MHz y 1,2 - 2,5 kw. Por cada tubo exterior pasa el "gas plasmógeno (ó "coolant")", responsable de formar el plasma (15 - 20 litros/min); por el tubo intermedio fluye "gas auxiliar", que permite subir ó bajar la "llama" (no es imprescindible) y por el tubo interior o inyector circula el "gas portador" de la muestra, con un flujo relativamente bajo (0,5 - 2 litros/min). La figura 26, muestra un diseño típico de la antorcha de plasma

La muestra es arrastrada hacia el plasma en forma de fino spray mediante un sistema de nebulización (neumático ó ultrasónico) como se vió anteriormente.

Se necesita además una unidad de control para mantener constantes — los flujos de los tres gases, pero primordialmente el del gas portador, que controlará el aporte de muestra al plasma.

Por razones de seguridad, tanto el generador de RF, como el conjunto nebulizador - antorcha y bobina, van encerrados en sendas cajas metálicas de protección (jaulas de faraday).

La caja de la antorcha posee uno ó más orificios para la observación de la radiación emitida por el Plasma. Dicha radiación, se enfoca mediante —

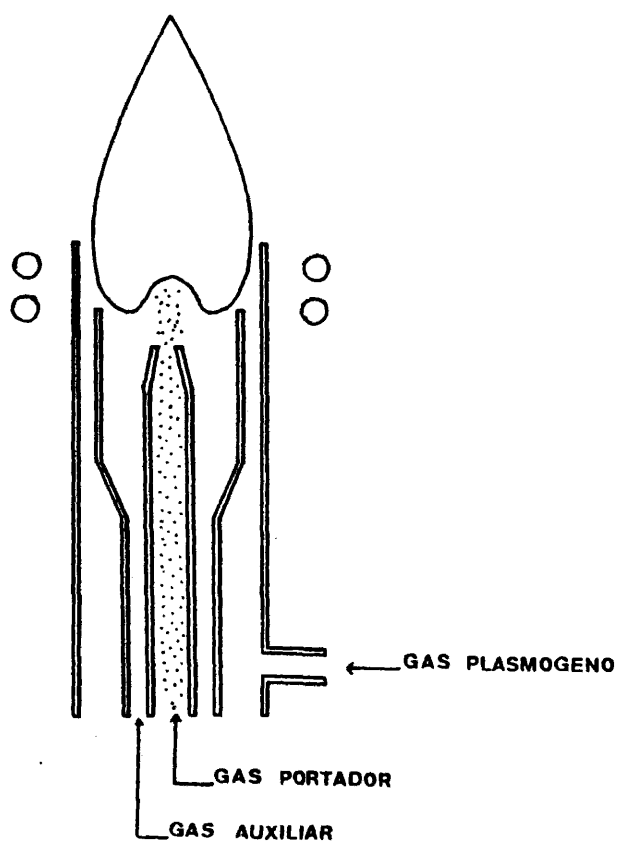


FIGURA 26

un sistema óptico adecuado, sobre la rendija del monocromador.

El monocromador, debido a la gran riqueza de líneas atómicas e iónicas emitidas por el plasma, necesita poseer una alta resolución y estar exento de reflexiones y luz errática internas para eliminar el riesgo de interferencias espectrales. Por ello, cada vez más, se utilizan redes holográficas con este fin.

El detector de la radiación seleccionada así (monocromática), es un fotomultiplicador que transforma la I luminosa en intensidad de corriente, la cual, es después amplificada y registrada.

I.3.- COMPARACION DE LAS CARACTERISTICAS ANALITICAS DE LA TECNICA OES - ICP FRENTE A OTRAS TECNICAS ATOMICAS.

Sensibilidad: Los límites de detección relativos (referentes al sólido), alcanzados por la técnica ICP son uno ó dos órdenes de magnitud mejores que los alcanzados por espectroscopía de emisión de arco ó chispa.

En general, por absorción atómica convencional los límites de detección son peores que los que se alcanzan en un ICP, sobre todo para elementos que forman compuestos refractarios en la llama. Sin embargo, con la instrumentación actual, " la A.A. con horno de grafito", proporciona los mejores límites de detección (especialmente al analizar ultratrazas en muestras biológicas).

Así pues si consideramos límites de detección absolutos, el ICP, (introducción continua de la muestra mediante nebulización), se encuentra en desventaja con la A.A. en cámara de grafito aunque actualmente en fase de -

investigación, la técnica ICP puede alcanzar límites superiores con técnicas especiales de inyección de muestra en el Plasma, por ejemplo, evaporación con filamento de tántalo (257).

Precisión: Como se dijo anteriormente, la desviación relativa standard normal en un ICP es del 1 - 2%, precisión comparable a la alcanzada - por Absorción Atómica convencional y mejor que la alcanzada con horno de grafito y mucho mejor a la alcanzada con arco (ó chispa).

Selectividad: Es un parámetro que condiciona la exactitud del método y que viene determinado por las interferencias.

Con respecto a las interferencias espectrales, hay que decir que el - ICP presenta más desventajas que las técnicas de absorción atómica siendo comparable a las técnicas de emisión con arco y chispa.

Las interferencias de ionización son muy acusadas en espectroscopía - de arco y chispa y en llamas N_2O/C_2H_2 y poco acusadas en absorción atómica con y sin llama. El ICP, sin embargo, ocupa un puesto especial, ya que la optimización de los parámetros experimentales, permite eliminarlas (ó disminuirlas a límites aceptables), sin recurrir a la adición de amortiguadores - espectroscópicos (debido a la elevadísima densidad electrónica de tales plasmas que retrograda el equilibrio: $M \rightleftharpoons M^+ + e^-$).

Las interferencias químicas son propias de fuentes poco caloríficas - como la llama, y el horno de grafito, sin embargo, no tienen apenas importancia en atomizadores de alta temperatura como lo es el ICP.

Por el contrario, las interferencias físicas (efectos de transporte y nebulización), son bastante acusadas en ICP, y se investiga activamente para

resolver ó al menos minimizar estos efectos, (por ejemplo, introducción discontinua de la muestra con vaporización electrotérmica de la misma, mediante hornos ó filamentos de grafito (258)).

Rango de linealidad: En general el rango dinámico es siempre mayor en las técnicas de Emisión que en las de Absorción. También existe una mayor variedad de líneas espectrales (iónicas ó atómicas) en emisión, lo que da mayor versatilidad para hacer análisis reales en diversos rangos de concentraciones. Pero de las técnicas de emisión, el ICP es la que mayor rango de linealidad presenta, (desde el límite de detección hasta cuatro ó cinco órdenes de magnitud por encima de él).

Capacidad Multielemental: Es obvia en las técnicas de emisión con fuentes de excitación muy calientes (arco, chispa, ICP) y es una desventaja para las técnicas de Absorción Atómica (con y sin llama).

Resumiendo podemos decir que la técnica por OES - ICP presenta las siguientes ventajas:

- 1.- El ICP es una fuente de excitación estable en el tiempo, lo que proporciona una buena precisión en las determinaciones.
- 2.- Presenta un elevado poder de detección (sensibilidad), además de un amplio rango dinámico de linealidad con la concentración.
- 3.- Está relativamente libre de interferencias con una gran posibilidad de alcanzar buena selectividad, a medida que se avance en el conocimiento de la técnica.
- 4.- Rapidez y capacidad para análisis multielemental simultaneo.

Todavía tiene algunos problemas por resolver como son:

- 1.- Mejorar la introducción de la muestra en el plasma, (diseño de nebulizadores, atomizadores discontinuos, sólidos, etc.
- 2.- Conocer más a fondo las interferencias espectrales (estudio bibliográfico) con el fin de poderlas predecir y eliminar en el análisis de muestras reales.
- 3.- Costo relativamente elevado, tanto en adquisición del equipo como en mantenimiento (gasto de argon : 15 - 20 l/mín).

II. DETERMINACION DIRECTA E INDIRECTA DE

NIOBIO MEDIANTE OES - ICP.

II. A. INSTRUMENTACION UTILIZADA.

A.1.- Descripción del equipo empleado.

El equipo utilizado es un ICP-5000 de la casa PERKIN-ELMER, cuyos componentes básicos son: Conjunto de antorcha, y generador de RF, espectrómetro 5000 e interfase óptica. Además dispone de una estación de datos y una impresora PR-80.

El generador de RF posee una potencia máxima de 2,5 Kw y trabaja a una frecuencia de 27,12 MHz.

La bobina de inducción (coil), consiste en 3 espiras de un tubo de cobre de 1/8 de pulgada conectada a unos bloques de cobre refrigerados por agua. Todo el conjunto está planteado para asegurar una buena conducción de la RF.

Unidad de control de gases (argon de nebulización, plasmógeno y auxiliar).

El monocromador, de montaje Czerny - Turner, tiene una distancia focal de 408 mm. Consta de dos redes (controladas por computador), cada una de las cuales trabaja en el primer orden con el fin de cubrir el rango espectral de 170 a 900 nm.

La red para ultravioleta es una red holográfica.

Todo el espectrofotómetro se puede purgar con gases ópticamente inertes, N₂ ó Ar, para poder trabajar, por debajo de 190 nm) en el UV de vacío.

El gas utilizado, para las tres funciones: plasmógeno, auxiliar y portador del aerosol de muestra ha sido Argon de calidad N-39 (argon de soldar), más barato aunque más impuro que el Argon de calidad N-48.

A.2.- Influencias de la calidad del Argon.

En estudios previos (259), se estableció que el Ar-N-39, inferior en calidad de pureza al Ar-N-48, es apto para trabajar en ICP.

Los espectros de emisión por OES-ICP realizados para los dos tipos de Ar con objeto de averiguar si el contenido en impurezas del Ar-N-39, modificaba el espectro de emisión típico del Ar-N-48, mucho más puro, mostraron que entre 190,0 y 400,0 nm únicamente existen ligerísimas diferencias en la intensidad de algunas líneas del Ar.

Es importante detallar la comparación de los espectros obtenidos - por el conocimiento que ello implica de las características ópticas de la - emisión con nuestro plasma ICP:

- 1.- El fondo espectral es ligeramente más elevado cuando se emplea - Ar-N-48.
- 2.- En el intervalo de longitudes de onda barrido, aparecen las líneas de emisión del Ar, lógicamente en igual posición, para los dos tipos de Ar, si bien existen ligeras discrepancias de un gas a otro en la intensidad de algunas líneas, (ver tabla LVIII).

TABLA LVIII

<u>Longitud de onda (nm)</u>	<u>Intensidad</u>	<u>Longitud de onda (nm)</u>	<u>Intensidad</u>
317.3	Ar(I)	320.4	Ar(I) +
323.4	Ar(I) + +	331.8	Ar(I)
332.5	Ar(I) + +	337.4	Ar(I) + +
339.2	Ar(I)	340.5	Ar(I) +
349.3	Ar(I) + +	350.6	Ar(I) + +
355.4	Ar(I)	355.6	Ar(I)
356.3	Ar(I)	356.4	Ar(I)
356.7	Ar(I)	357.2	Ar(I)
360.6	Ar(I)	363.2	Ar(I)
363.4	Ar(I)	364.3	Ar(I)
364.9	Ar(I)	365.9	Ar(I)
367.0	Ar(I) + +	367.5	Ar(I)
369.0	Ar(I)	377.0	Ar(I) + +
378.1	Ar(I) + +	383.4	Ar(I) + +
389.5	Ar(I)	389.9	Ar(I)
394.7	Ar(I)	394.8	Ar(I)

(I) Significa línea atómica.

(II) Significa línea iónica.

Clave para la tabla : + .- línea más intensa en el Ar N-48

+ + .- línea más intensa en el Ar N-39

espacio en blanco .- línea de igual intensidad en ambos.

También aparecen otras líneas intensas de interés espectroscópico, tanto utilizando Ar N-48 como Ar N-39. Son las siguientes:

- 193,1 nm: que corresponde según las tablas, a una línea de C. Aunque menos intensa, aparece a 247,8 nm otra línea de C (232).
- 396,7 nm: Banda debida al H_2 .
- Aparecen bandas moleculares de OH en el intervalo de 304,0 a 324,7 nm. La línea descrita por el registrador es la típica de grupos OH: 379,6 nm y su entorno; 383,3 nm y su entorno; 388,9 nm y su entorno; línea I de hidrógeno; 397,0 y su entorno.
- Aparece la banda de CN con un pico intenso a 385,9 nm.

En conclusión: el Ar-N-39 (argon de soldar), es apto para trabajar en OES-ICP, ya que su contenido en impurezas no modifica sustancialmente el espectro de emisión con respecto al del Ar-N-48.

La elección con fines prácticos de este gas de uso industrial (Ar-N-39) es obvia, ya que su precio es practicamente la mitad del correspondiente al Ar-N-48. De esta forma se consigue una mejora económica importante en el necesario consumo de Argon.

II.B. DETERMINACION DIRECTA EN SOLUCION ACUOSA DE Nb(V) POR OES-ICP.

B.1.- Selección de parámetros experimentales.

Los valores óptimos de los parámetros experimentales en el ICP para un determinado elemento no suelen coincidir en la bibliografía, ya que estos

parámetros varían con el tipo de equipo utilizado.

Además de seleccionar la línea analítica más idónea para el elemento deseado, es preciso optimizar: la potencia del generador de RF (P), la altura de observación (h) por encima de la última espira de la bobina y el flujo de gas portador (Fc). De las tres, la última es la variable más importante a optimizar (260), ya que de ella depende la cantidad de muestra que es transportada hacia el interior de la descarga en el Plasma.

La potencia óptima del generador, es un parámetro que varía mucho - según la naturaleza de las disoluciones que se aspiran por el nebulizador. - Cuando se trabaja con soluciones acuosas, los valores no suelen exceder de - 1.5 Kw, mientras que cuando son soluciones orgánicas las que se aspiran, la potencia aplicada debe encontrarse en el intervalo de 1,5 a 2,5 Kw.

La optimización de los parámetros se hizo modificando condiciones y calculando en cada una el B.E.C. ("concentración equivalente al fondo", es decir, la concentración de analito en ppm que da una señal de emisión igual a la intensidad del fondo a la longitud de onda seleccionada).

La ecuación que define el B.E.C. y permite su calculo es:

$$\text{B.E.C.} = \frac{I_b}{I_a} \cdot C_a$$

donde I_b : señal del fondo

I_a : señal neta del analito

C_a : concentración correspondiente del analito en mg/litro.

Las condiciones óptimas corresponden siempre a aquellas para las que el valor de la relación $\frac{I_b}{I_a} \cdot C_a$ obtenido, es mínimo.

a) Optimización de la precisión de flujo del gas portador.

Se fijó como longitud de onda, una de las líneas analíticas más intensas de Nb reportadas ya por la bibliografía (260), $\lambda = 313,03 \text{ nm}$. La potencia del generador se fijó en 1,25 kw y la altura de observación, en 15 mm por encima de la última espira de la bobina de inducción y se utilizó una concentración de analito de 10,0 ppm.

La ganancia del detector se fijó en 711 voltios y los valores de emisión obtenidos del fondo y de la muestra, corresponden a una media de 10 determinaciones.

Los resultados de los BEC obtenidos, se recogen en la tabla LIX

TABLA LIX

Variación del flujo del nebulizador.

<u>Fc(psi)</u>	<u>\bar{I} muestra</u>	<u>\bar{I} fondo</u>	<u>B.E.C.</u>
22	1.404	0.123	0.96
24	1.507	0.122	0.88
26	1.457	0.093	0.68
28	1.517	0.096	0.67
30	1.472	0.087	0.63
32	1.424	0.068	0.50
34	1.323	0.067	0.53

Se seleccionó, pues, una presión de flujo del nebulizador de 32 psi que proporcionaba un valor mínimo del BEC.

b) Optimización de la altura de observación.

Fijando los parámetros siguientes: $\lambda = 313,07 \text{ nm}$; $P = 1,25 \text{ kw}$ y $R_c = 32 \text{ psi}$, y trabajando con la misma concentración de analito se obtuvieron los resultados reflejados en la tabla LX.

TABLA LX

Optimización de la altura de observación.

<u>H(mm)</u>	<u>I muestra</u>	<u>I fondo</u>	<u>B.E.C.</u>
14	1.559	0.065	0.43
15	1.424	0.052	0.38
16	1.185	0.033	0.28
17	1.023	0.021	0.21
18	0.878	0.021	0.24
19	0.825	0.021	0.26
20	0.798	0.018	0.23

Como puede observarse, la altura de observación óptima corresponde a 17 mm por encima de la última espira

c) Optimización de la potencia del generador (P)

Los resultados obtenidos aspirando una concentración de Nb de 10 ppm y con los parámetros fijos: $\lambda = 313,07$ nm, $F_c = 32$ psi y $H = 17$ mm, se recogen en la tabla LXI (La ganancia del detector fué fijada en 711 voltios).

TABLA LXI

Optimización de la potencia del generador.

<u>Potencia (kw)</u>	<u>\bar{I} muestra</u>	<u>\bar{I} fondo</u>	<u>B.E.C.</u>
0.9	0.349	-0.002	—
1.1	0.783	0.034	0.48
1.2	1.007	0.051	0.53
1.25	1.124	0.048	0.44
1.3	1.251	0.066	0.55
1.4	1.581	0.080	0.53
1.5	1.824	0.114	0.66.

De los datos obtenidos, seleccionamos una potencia de 1.25 kw.

d) Selección de la longitud de onda (línea analítica)

Fijados los parámetros operacionales en los valores óptimos seleccionados anteriormente, y utilizando de nuevo una concentración de analito de — 10 ppm, se ensayaron otras longitudes de onda de acuerdo con la bibliografía,

como posibles líneas analíticas para Nb(V). La tabla LXII recoge los resultados obtenidos.

TABLA LXII

Selección de la línea analítica.

<u>Longitud de onda (nm)</u>	<u>\bar{I} muestra</u>	<u>\bar{I} fondo</u>	<u>B.E.C</u>
309.41	1.680	0.040	0.24
313.07	1.460	0.054	0.38
292.7	0.899	0.046	0.53
269.71	1.158	0.047	0.42

Así pues, de entre todas las líneas iónicas ensayadas, la más sensible muestra ser la línea de 309.41 nm.

Resumiendo, con nuestra instrumentación, los parámetros óptimos para la determinación más sensible de Nb(V) en disolución acuosa por OES - ICP son las siguientes:

$\lambda = 309.41 \text{ nm.}$
 $F_c = 32 \text{ psi}$
 $H = 17 \text{ mm}$
 $P = 1,25 \text{ kw}$

Aunque la línea 309.41 nm resultó ser la más sensible de todas las ensayadas, hecho que está de acuerdo con estudios realizados por otros autores (106), la línea 313.07 nm resultó ser algo más selectiva respecto

a algunos elementos acompañantes al Nb en aceros y aleaciones, como es el caso del Vanadio.

Debido a esto, se realizó un estudio en paralelo del cálculo del límite de detección, estudio de interferencias y rango de linealidad en las dos líneas, la 309.41 y la 313.07 nm.

B.2.- Cálculo del límite de detección.

Se siguieron dos procedimientos: El primero fué aplicar la expresión [67], ya que para el cálculo del límite de detección se propuso en el apartado VI.I.2.1(261), y el segundo consistió en calcularlo como proponen los fabricantes del equipo PERKIN-ELMER ICP/5000; concretamente tomar el valor de C_L - como dos veces la desviación standard de una concentración muy pequeña de analito (cinco veces inferior al valor del BEC tabulado para ese elemento (239)

a) Primer procedimiento. (En la línea 313.07 nm)

Con los parametros experimentales fijados en sus valores óptimos, ya expuestos, se procedió a realizar una estimación del BEC con una disolución de 10 ppm. Se hicieron 10 medidas del fondo y 10 medidas de la muestra.

<u>\bar{I} muestra</u>	<u>\bar{I} fondo</u>	<u>σ_{n-1} fondo</u>	<u>B.E.C.</u>
1,335	0.044	$8,23 \cdot 10^{-4}$	0.34

Según la expresión de C_L vista anteriormente:

$$C_L = n(RSD)_b \cdot Co \frac{X_b}{X_o} = n \cdot (RSD)_b^{rel} \cdot B.E.C.$$

quedará

$$C_L = 2 \times \frac{8,23 \cdot 10^{-4}}{0,044} \times 0,34 = 0.012 \text{ ppm}$$

$$C_L = 0.012 \text{ ppm. (en altura 17 mm)}$$

Como al optimizar la altura de observación, aparecía un mínimo para el BEC a una altura de 20 mm, calculamos el límite de detección con esa altura con el fin de dejar establecido definitivamente este parámetro.

Para ello, preparamos dos disoluciones de Nb(V): Una de 10 ppm, y otra de 2 ppm, ya que algunos autores recomiendan calcular el límite de detección con una concentración de 50 - 100 veces el valor tabulado para él. En este caso el valor tabulado era 0.02 ppm.

Los valores obtenidos de intensidad de emisión para cada una de las concentraciones a una altura de observación de 20 mm, así como los límites de detección calculados se recogen en la tabla LXIII.

TABLA LXIII

<u>Concentración</u>	<u>I muestra</u>	<u>I fondo</u>	<u>σ_{n-1} fondo</u>	<u>B.E.C.</u>	<u>C_L</u>
10 ppm	0.956	0.017	$1,45 \cdot 10^{-3}$	0.18	0.031 ppm
2 ppm	0.280	0.004	$2,46 \cdot 10^{-3}$	0.028	0.034 ppm

De la observación de estos resultados podemos deducir:

- 1.- Queda definitivamente establecido que la mejor altura de observación es 17 mm, ya que ofrece un límite de detección menor que la altura 20 mm (en igualdad de todos los demás parámetros).
- 2.- El valor del límite de detección de un elemento, no se modifica practicamente con la concentración del mismo que se utiliza para su determinación (sea 100 ó más veces su valor tabulado).

En la línea 309.41 nm

Los parámetros operacionales óptimos en esa línea fueron:

P = 1,25 kw, Fc = 36 psi y H = 19 mm y los datos obtenidos para 10 medidas — del fondo y de la muestra fueron las siguientes:

<u>I muestra</u>	<u>I fondo</u>	<u>σ_{n-1} fondo</u>	<u>B.E.C.</u>
1.650	0.038	$7,5 \cdot 10^{-4}$	0.23

Sustituyendo estos valores en la expresión [67] nos queda:

$$C_L = 2 \times \frac{7,5 \cdot 10^{-4}}{0,038} \times 0,23 = 9,07 \cdot 10^{-3}$$

Es decir, el límite de detección para Nb en esa línea es 0.009 ppm

b) Segundo procedimiento. (En la línea 313,07 nm).

Los fabricantes del equipo recomiendan (239) calcular el límite de detección del siguiente modo: Hacer una calibración con un patrón (cuya concentración en $\mu\text{g/ml}$ coincida con el BEC tabulado para ese elemento) y un blanco.

A continuación, introducir como muestra otro patrón cuya concentración sea cinco veces menor que la primera y hacer diez medidas de la emisión correspondiente.

El valor de C_L se toma como 2 veces la desviación standard de esa muestra, siendo significativo el primer dígito que fuera distinto de cero.

Para Nb solo estaba tabulado el límite de detección $C_L = 0.02$ ppm. y el BEC lo calculamos por comparación con los datos que aparecían para Molibdeno. Para este elemento, $C_L = 0.008$ ppm y el BEC = 0.25 ppm. Supusimos que la relación $\frac{C_{L,Nb}}{C_{L,Mo}} = \frac{0.02}{0.008} = 2.5$, se debería mantener para el BEC, de modo que: $0.25 \times 2.5 = 0.62$ ppm para Nb. Nosotros tomamos como patrón más concentrado para Nb, 1 ppm, y se preparó otro patrón cinco veces más diluido, es decir de 0,2 ppm. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla LXIV

TABLA LXIV

	C(ppm)	$\bar{I} \pm$	ppm Nb	Valor medio ppm	S D
CALIBRACION	1.0000	144.835			
	Blanco	39.387			
			0.1710		
			0.1616		
			0.1531		
			0.1557		
			0.1609		
0.20 (Muestra)		0.16150,1669 0.0127
			0.1599		
			0.1956		
			0.1809		
			0.1641		

Luego $C_L = 2 \times SD = 2 \times 0.01 = 0.02$ ppm. (ya que solo cuenta como cifra significativa, el primer dígito distinto de cero).

Realizando el mismo procedimiento, pero a una altura de observación. ($C_L = 0.02$ ppm Nb).

En la línea 309,41 nm., el valor para el límite de detección obtenido es de 0.006 ppm. de Nb, ya que el S D obtenido = 0.00389 y como $C_L = 2 \times S D = 0.006$ (recordando, que solo se toma como cifra significativa, el primer dígito distinto de cero).

A modo de resumen, en la tabla LXV se recogen los límites de detección obtenidos para Nb en las dos longitudes de onda ensayadas y por los dos — procedimientos utilizados.

TABLA LXV

Límites de detección para Niobio en disolución acuosa.

	<u>C_L (ppm)</u>	
	$\lambda = 309,41 \text{ nm}$	$\lambda = 313,07 \text{ nm}$
PRIMER PROCEDIMIENTO	0.009	0.012
SEGUNDO PROCEDIMIENTO	0.006	0.02

Haciendo un promedio de los límites de detección obtenidos para — cada una de las líneas analíticas utilizadas, y comparando los resultados de —

ambas, se puede afirmar que la determinación de Nb en disolución acuosa, por OES - ICP, utilizando como línea analítica la 309,41 nm, es aproximadamente dos veces más sensible que cuando la línea escogida es la 313,07 nm.

B.3.- Selectividad: Estudio de Interferencias

Como posibles elementos interferentes, se ensayaron aquellos que normalmente acompañan al Nb en aceros y aleaciones.

El efecto de la presencia de estos elementos en la determinación directa de Niobio por Espectroscopía de Emisión Atómica ICP, se controló gráficamente en el monitor por comparación de la intensidad de emisión producida por una cantidad conocida de disolución patrón de Nb(V) y la producida por la misma cantidad de Nb en presencia del elemento interferente, con el fin de — averiguar la naturaleza de la interferencia (p.e. producida por un aumento del fondo) se registró, también el espectro de emisión del elemento interferente en ausencia de Nb. En todos los casos se hizo un barrido en un intervalo de 0.5 nm alrededor de los dos picos seleccionados: 313,07 nm y 309.41 nm (en las condiciones operacionales óptimas establecidas).

Los elementos ensayados fueron: Hierro, Cromo, Manganeso, Niquel, Cobalto, Titanio, Tántalo, Fósforo, Vanadio, Arsénico, Molibdeno, Wolframio, Sodio, Cobre, Aluminio, Circonio y Torio. La disolución patrón de Nb(V) — utilizada como Referencia fue de 10 ppm del metal.

Pasaremos a discutir en primer lugar los elementos que no producen interferencia en la línea 313.07 nm.

Hierro.— Se ensayó en una proporción en peso Nb:Metal de 1:100. En la figura 27 se encuentran los espectros de emisión de la Referencia, 1.,

del blanco 2, de una disolución de 1000 ppm de Fe(III), 3, y de una disolución que contenía Fe y Nb en la proporción antes indicada.

Como puede observarse, una proporción 1:100 de Nb:Fe no modifica la intensidad de emisión del Nb en la línea analítica seleccionada.

Cromo.— Se ensayó una proporción Nb:Cr de 1:30 en peso. En la figura 28 se puede observar como esta proporción de cromo tampoco produce interferencia en la línea analítica, si bien este elemento presenta líneas de emisión en las proximidades de $3130.7\overset{\circ}{\text{Å}}$. Concretamente aparecen las líneas — $3130.56\overset{\circ}{\text{Å}}$ y $3131.21\overset{\circ}{\text{Å}}$ (106).

Manganeso.— También se ensayó una proporción 1:30 Nb:Metal. En este caso, no aparecen líneas de manganeso en el rango espectral barrido, pero se observa un ligero aumento en la intensidad de emisión del Nb cuando está presente el manganeso, debido a que dicho elemento aumenta ligeramente el fondo. La interferencia puede ser eliminada de forma automática con una corrección adecuada del fondo en las proximidades del pico de emisión de Nb. En la figura 29 pueden observarse los efectos producidos por el manganeso.

Niquel.— Este elemento, estudiado también en la proporción — 1:30 es un caso de interferencia completamente análogo al anterior. Puede observarse en la figura 30.

Cobalto.— También ensayado en proporción 1:39, Nb:Metal y que como se ve en la figura 31, no produce interferencia observable en el máximo de emisión.

Tántalo.— Ensayado en una proporción Nb:Metal 1:10, tampoco produce interferencia en la emisión del Nb (como se puede apreciar en la figura 32).

Fósforo.— Para la relación en peso ensayada de 1:30 / Nb:Metal, se observa en la figura 33 que se produce un ligero aumento en la intensidad de emisión del Nb debido a que el elemento interferente, por sí solo, hace aumentar el fondo espectral. La figura 33 muestra este hecho, pero como en el caso del manganeso puede ser corregido automáticamente por el "Data System 10" del que va provisto el ICP/5000. La corrección, al ser el fondo prácticamente constante con la λ , es inmediata por el computador.

Molibdén.— La figura 34 muestra que en proporción ensayada Nb:Metal 1:30, se observa que el Molibdén posee líneas de emisión próximas a — 313,07 nm y que, como consecuencia, dicho elemento eleva el fondo espectral — aumentando ligeramente la intensidad total de emisión del Nb en la línea seleccionada. Puede eliminarse la interferencia con una buena corrección del fondo como hemos expuesto anteriormente.

Wolframio.— No interfiere en la proporción 1:30 como se puede apreciar en la figura 35.

Uranio.— En la relación en peso 1:30 de referencia, produce una interferencia de fondo o continuo, que como se vé en la figura 36, podría ser eliminada corrigiendo el fondo a una distancia adecuada del máximo de emisión (posición de la flecha en el espectro).

Haciendo dicha corrección de fondo, el Uranio, se tolera perfectamente hasta proporción 1:12.

Aluminio.— Ensayado con respecto al Niobio, en una proporción en peso 1:30 en la línea 313.07 nm, no produce ninguna interferencia en la determinación de dicho elemento. La figura 37 muestra este hecho.

Cobre.- La figura 38, muestra como el cobre en la proporción - 1:30 de referencia produce una disminución pequeña en la emisión correspondiente al Niobio.

Las interferencias espectrales realmente importantes midiendo en la línea de Nb ensayada (313,07 nm), son Titanio, Vanadio, Circonio y Torio.

Titanio.- Ensayado hasta una relación en peso con Nb de 1:120, interfiere incluso para proporción 1:1. Aunque sus líneas más sensibles son: la 334,94; 336,12 y 337,28 nm (232), la figura 39 muestra el tipo de interferencia de solapamiento central que produce en la línea 313,07 nm. (justamente en el máximo del pico de emisión). Es decir, cuando sea preciso determinar Nb en presencia de Ti habrá que buscar otra línea para el primero, como podría ser la 309,41 nm (106).

Vanadio.- En la proporción 1:30 en peso de referencia muestra, - como se ve en la figura 40, un ligero solapamiento espectral con el pico de emisión de Nb. Sin embargo, la interferencia es inferior al 2% para relaciones Nb : V inferiores a 1:30.

Circonio.- Aunque el efecto del Zr fué ensayado hasta una relación en peso respecto al Nb de 1:30, ya produce un ligero decrecimiento en la señal correspondiente al Niobio para relaciones superiores a 1:20. La figura 41 muestra el tipo de interferencia producida.

Torio.- Este elemento fué ensayado en proporción 1:15 y 1:30 con respecto al Niobio. Según se observa en la figura 42, no produce interferencia seria en el pico aunque existe un solapamiento parcial con una línea poco intensa del Th que puede producir errores por exceso cuando existan grandes cantidades de este elemento.

Interferencia del Arsénico.— Un hallazgo curioso fué que el As(III) en relación en peso 1:30, obtenido disolviendo As_2O_3 en NaOH y el As(V) en proporción 1:10 obtenido a partir de HNa_2AsO_4 (con un menor contenido en sodio), producen ligeros desplazamientos del pico de emisión del Nb, (ver figuras 43 y 44).

El As(III), preparado como AsO_2Na también se ensayó en proporciones 1:10 y 1:15 respecto al Nb. La figura 45 sigue mostrando una ligera disminución y desplazamiento de la emisión en el pico del Niobio. Esta disminución observada en la intensidad de emisión del Niobio, pudiera ser producida por la presencia de Na, ya que como se puede observar en la figura 46, el Na en proporción 1:30 con el Nb también produce un ligero decrecimiento en la señal de este último, aunque sin cambio en la posición del pico de emisión.

Desde un punto de vista práctico, sin embargo, este efecto del As sobre la determinación de Niobio es insignificante como lo demuestra el análisis de 10 ppm de Nb en "single" en presencia de cantidades crecientes de H_2NaAsO_4 (hasta 150 ppm de As).

Para obviar las interferencias espectrales, p.e. Ti(IV), se realizó en la línea 309,41 nm un estudio análogo de selectividad. La tabla LXVI muestra tal estudio comparativo de los elementos ensayados, así como sus proporciones máximas tolerables en la determinación de 10 ppm de Nb para las dos longitudes de onda, ofreciendo una visión de conjunto de la selectividad del método de determinación directa en solución ácida para este elemento mediante OES - ICP, utilizando las líneas de emisión más sensibles del Nb.

Del estudio de interferencias realizado en la línea 309,41 nm, merece destacarse la enorme interferencia producida por el Vanadio, ya que este elemento posee una línea analítica en 309,31 nm cercana a la de Nb y como se ve en la figura 47, se produce solapamiento de espectros.

TABLA LXVI

Proporciones máximas de los elementos interferentes ensayados y - tolerables en la determinación de 10 ppm de Nb

<u>$\lambda = 313,07 \text{ nm}$</u>			<u>$\lambda = 309,41 \text{ nm}$</u>	
Elemento	Relación en peso Corr. Aut. del	Relación en peso Corr. Aut.		
	Nb:Elemento	fondo	Nb:Elemento	del fondo
Fe	1:100	No	1:100	No
Cr	1:30	Si	1:30	No
Mn	1:30	Si	1:30	No
Ni	1:30	Si	1:30	No
Co	1:30	No	1:30	No
Mo	1:30	Si	1:30	No
W	1:30	No	1:30	No
U	1:12	Si	1:12	Si
Al	1:30	No	1:30	No
Cu	1:30	No	1:30	No
Ti	1:1	(Interfiere)	1:30	No
V	1:30	Si	1:2	No
As	1:10	(Interfiere ligeramente)	1:15	No
Zr	1:18	Si	1:12	No
Th	1:30	Si	1:15	No
Na	1:30	No	1:30	No
P	1:30	No		
Ta	1:10	Si		

- 1. Nb 10ppm
- 2. Blanco
- 3. Fe 1000ppm
- 4. Fe Nb

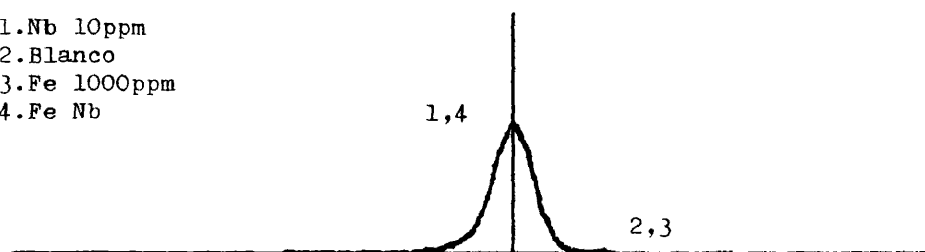


FIGURA 27

- 1. Nb 10ppm
- 2. Blanco
- 3. Cr 300ppm
- 4. Cr Nb

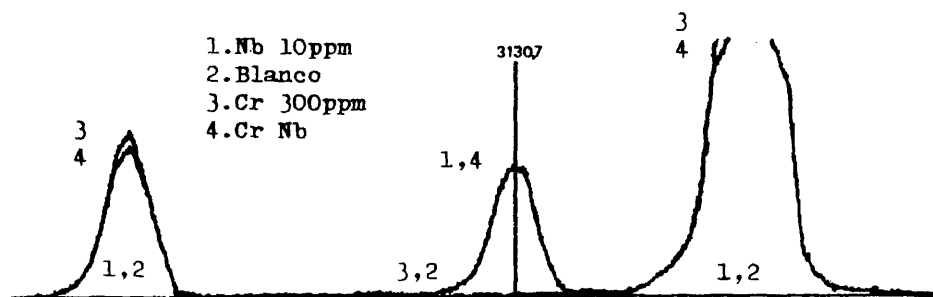


FIGURA 28

- 1. Nb 10ppm
- 2. Blanco
- 3. Mn 300ppm
- 4. Mn Nb

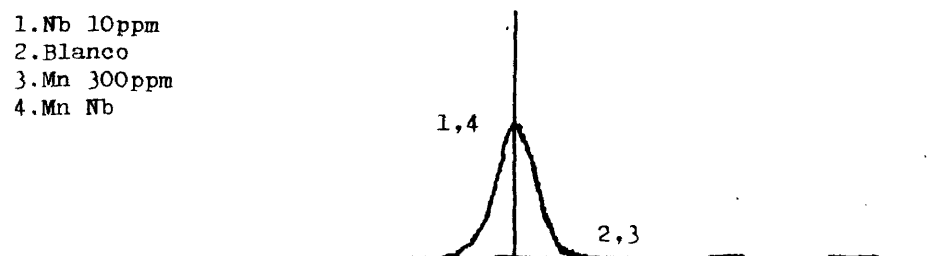


FIGURA 29

- 1.Nb 10ppm
- 2.Blanco
- 3.Ni 300ppm
- 4.Ni Nb

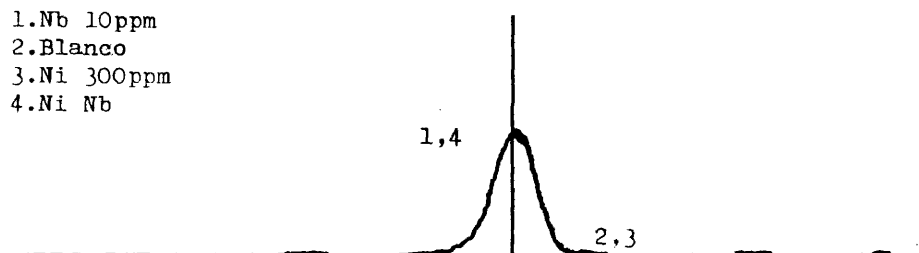


FIGURA 30

- 1.Nb 10ppm
- 2.Blanco
- 3.Co 300ppm
- 4.Co Nb

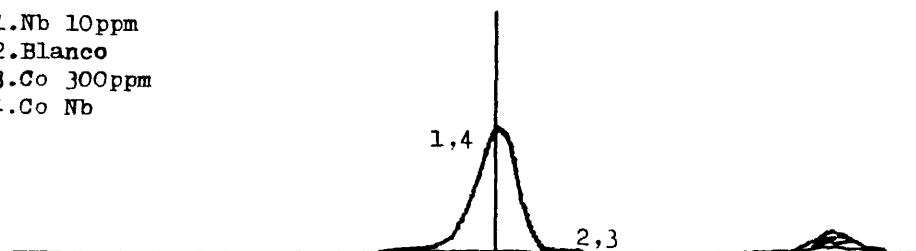


FIGURA 31

- 1.Nb 10ppm
- 2.Blanco
- 3.Ta 100ppm
- 4.Ta Nb

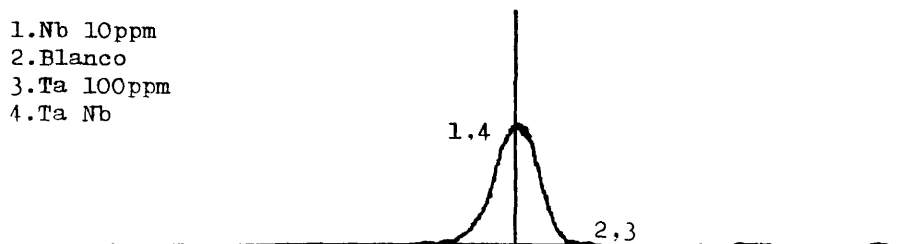


FIGURA 32

- 1. Nb 10ppm
- 2. Blanco
- 3. P 300ppm
- 4. P Nb

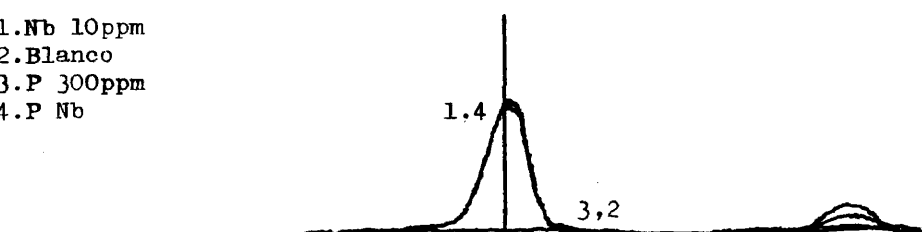


FIGURA 33

- 1. Nb 10ppm
- 2. Blanco
- 3. W 300ppm
- 4. W Nb

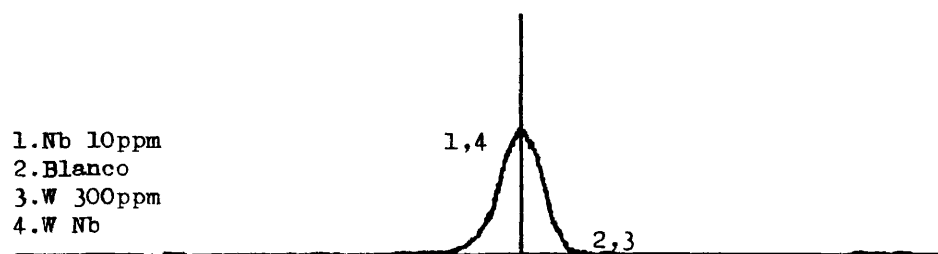


FIGURA 35

- 1. Nb 10ppm
- 2. Blanco
- 3. Mo 300ppm
- 4. Mo Nb

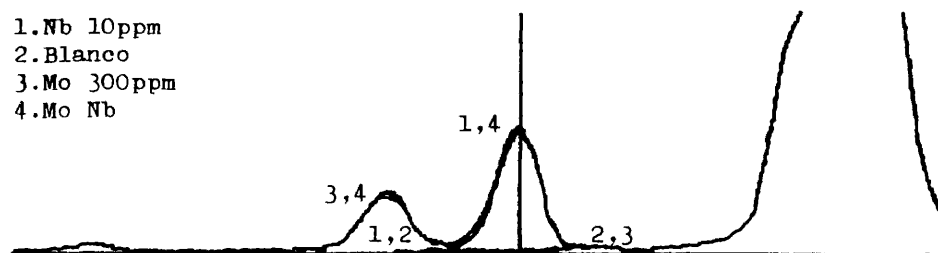


FIGURA 34

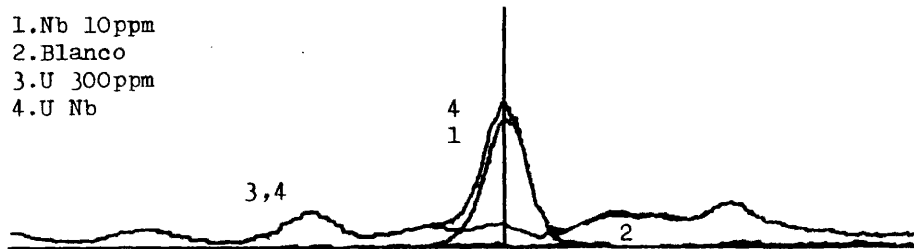


FIGURA 36

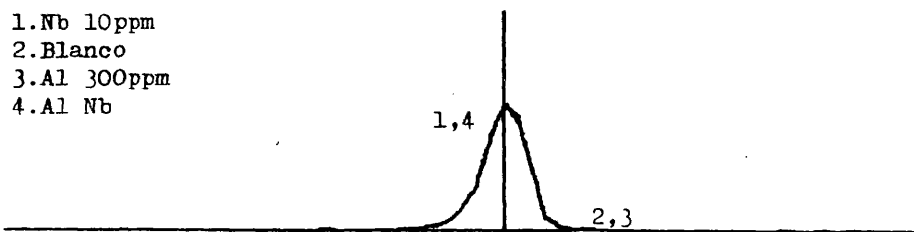


FIGURA 37

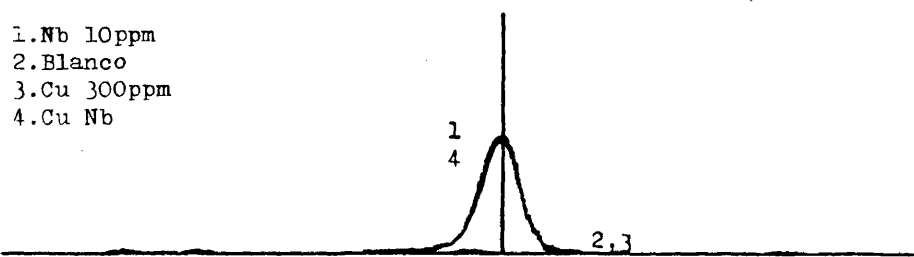


FIGURA 38

- 1. Nb 10ppm
- 2. Blanco
- 3. Ti 1200ppm
- 4. Ti Nb

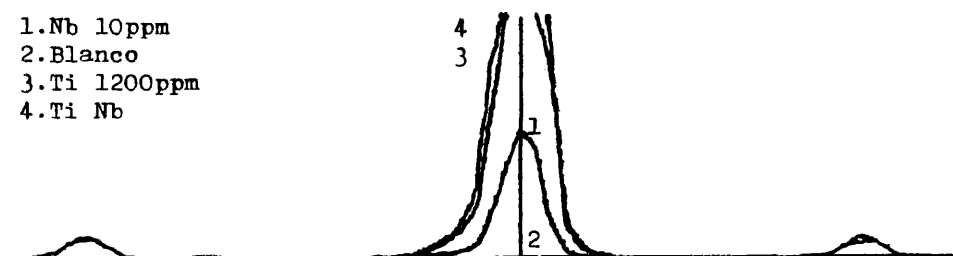


FIGURA 39

- 1. Nb 10ppm
- 2. Blanco
- 3. V 300ppm
- 4. V Nb

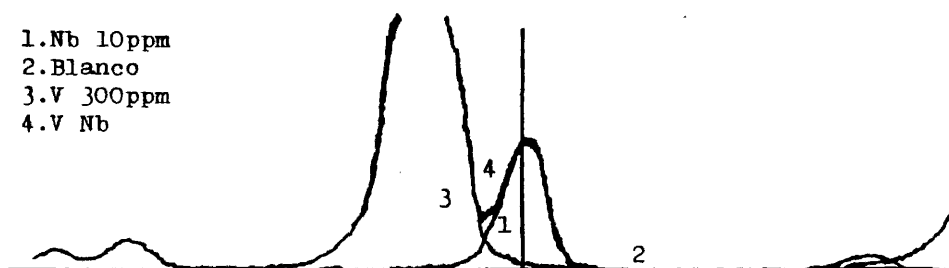


FIGURA 40

- 1. Nb 10ppm
- 2. Blanco
- 3. Zr 300ppm
- 4. Zr Nb(30:1)
- 5. Zr Nb(20:1)

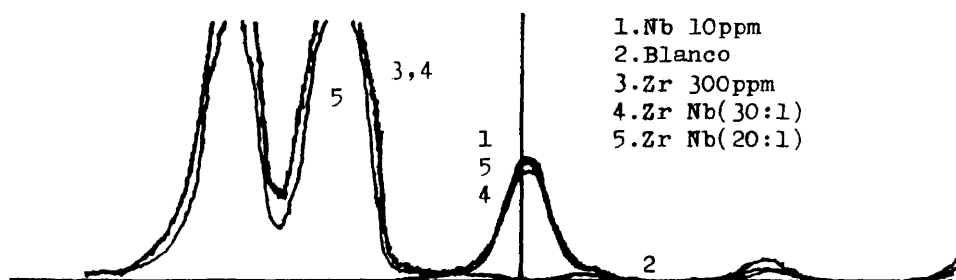


FIGURA 41

- 1. Nb 10ppm
- 2. Blanco
- 3. Th Nb(15:1)
- 4. Th Nb(30:1)

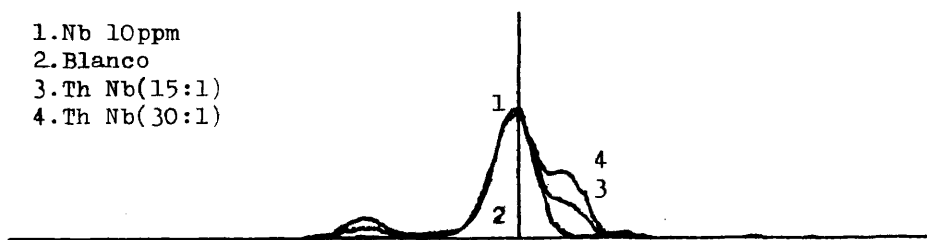


FIGURA 42

- 1. Nb 10ppm
- 2. Blanco
- 3. As 300ppm
- 4. As Nb

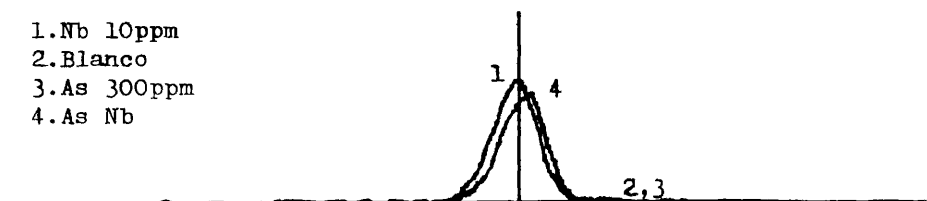


FIGURA 43

- 1. Nb 10ppm
- 2. Blanco
- 3. As 100ppm
- 4. As Nb

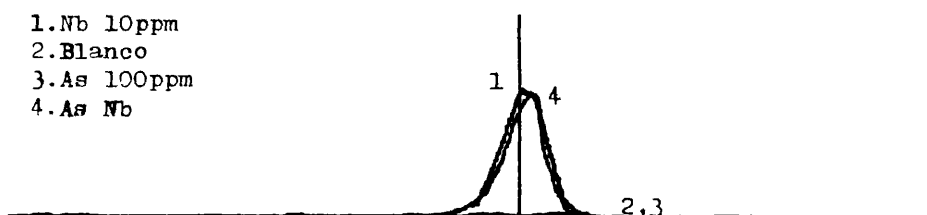


FIGURA 44

- 1. Nb 10ppm
- 2. Blanco
- 3. As 300ppm
- 4. As Nb(10:1)
- 5. As Nb(15:1)

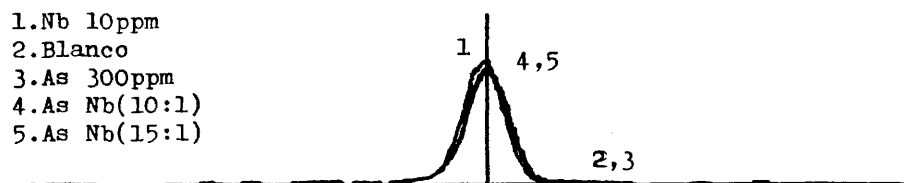


FIGURA 45

- 1. Nb 10ppm
- 2. Blanco
- 3. Na 300ppm
- 4. Na Nb

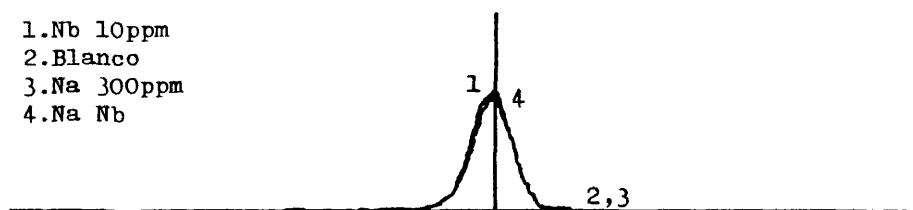
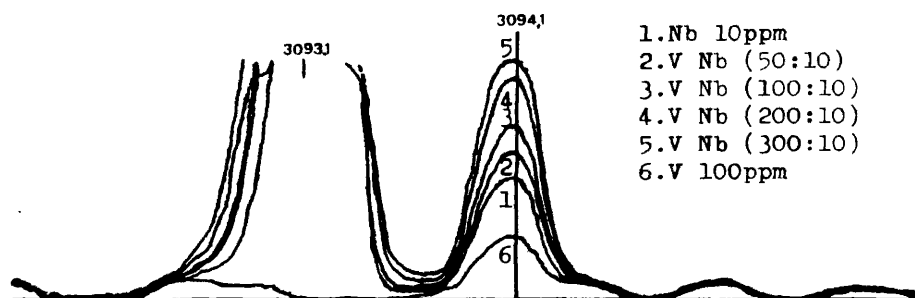


FIGURA 46



- 1. Nb 10ppm
- 2. V Nb (50:10)
- 3. V Nb (100:10)
- 4. V Nb (200:10)
- 5. V Nb (300:10)
- 6. V 100ppm

FIGURA 47

En la línea 313,07 nm, la interferencia más seria es la producida por el Titanio, que incluso no se puede tolerar ni siquiera en proporción Nb : Elemento. 1 : 1.

Con respecto al estudio de interferencias realizado, podemos — afirmar que la determinación es muy selectiva utilizando adecuadamente la corrección de fondos y que las dos líneas estudiadas para Nb, la 313,07 y la — 309,41 nm, muestran una selectividad comparable.

B.4.- Rango de Linealidad.-

Dicho estudio se realizó para las dos longitudes de onda de Nb seleccionadas: 313,07 nm y 309,41 nm.

En matraces de 25 ml se prepararon diferentes soluciones de — Nb(V) mediante dilución adecuada de la disolución patrón de 100 ppm, cuyos — contenidos variaban desde 0,025 hasta 100 ppm del elemento (en ácido tartárico al 0,1%).

Dichas disoluciones fueron aspiradas junto con un blanco análogo hacia el interior del plasma, en las condiciones operacionales óptimas, previamente seleccionadas.

En la tabla LXVII se recogen los valores de la Intensidad neta de emisión obtenidos en las dos longitudes de onda para una amplificación del detector semejante en ambos casos. (Cada valor es una media de 10 medidas realizadas).

TABLA LXVII

Rango de linealidad en las líneas seleccionadas.

Concentracion Nb (ppm)	\bar{I} NETA	
	$\lambda = 313.07 \text{ nm}$	$\lambda = 309.41 \text{ nm}$
0.025	—	0.003
0.050	0.002	0.008
0.25	0.005	0.034
1.0	0.014	0.145
2.5	0.035	0.383
10	0.120	1.600
25	0.321	> 3
50	0.612	> 3
100	1.600	> 3

En la figura 48 se encuentra la representación de $\log I$ neta frente a $\log C$ para cada una de las líneas escogidas.

Comparando las pendientes de ambas rectas, es decir: $\frac{\Delta \log I}{\Delta \log C}$ en los puntos correspondientes a 1 y 2,5 ppm de Nb, obtenemos que la determinación de Nb en la línea 309,41 nm es ligeramente (1,1 veces) más sensible que en la línea 313.07 nm (resultado análogo al que se obtiene si comparamos los límites de detección obtenidos en ambas líneas. utilizando la ecuación

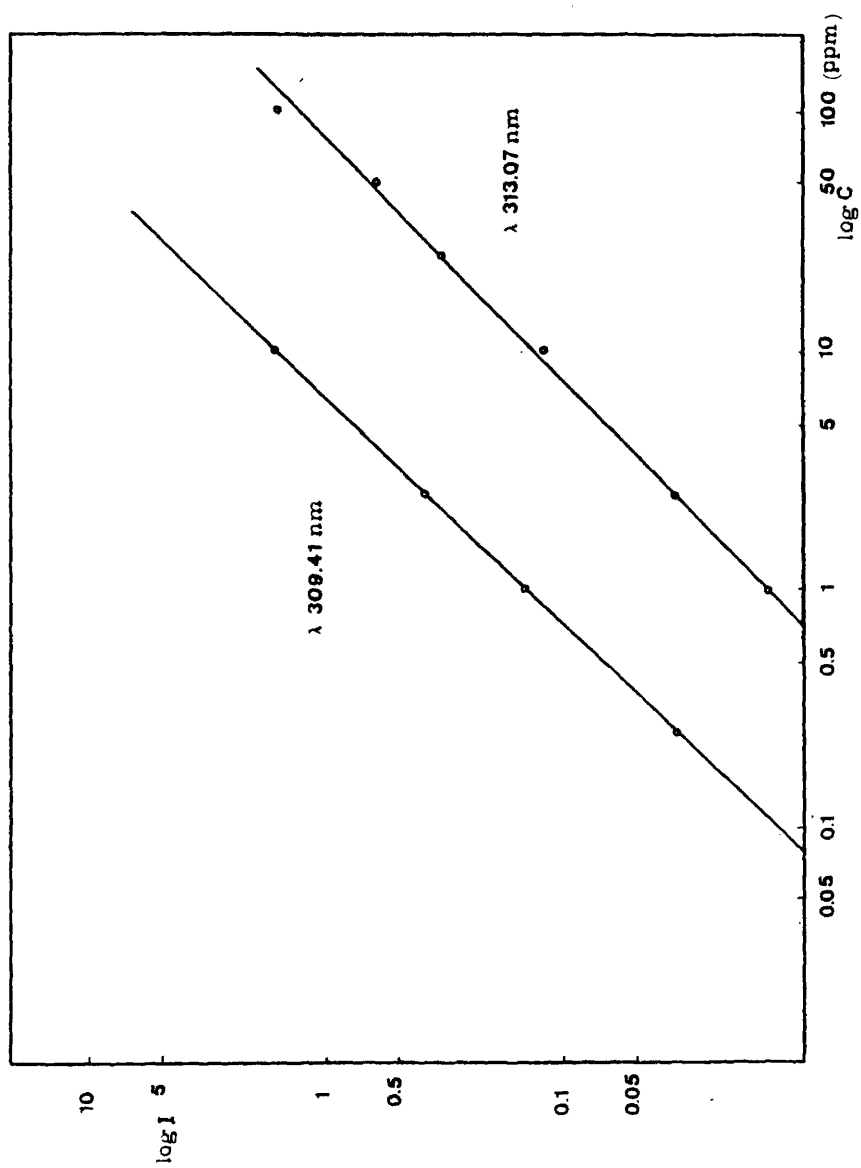


FIGURA 48

[67] (ver tabla LXV).

En la figura 49 se muestran los resultados de $\log I$ frente a $\log C$ obtenidos en la línea 313.07 nm para distintas amplificaciones del detector. Como vemos, las tres rectas son perfectamente paralelas por lo que podemos asegurar que el rango de linealidad para Nb en esa línea se cumple desde 0.1 hasta 100 ppm. del elemento, es decir, por lo menos existe linealidad para 3 órdenes de magnitud. Dicha afirmación, se puede hacer extensiva igualmente a la línea 309.41 nm.

B.5. Estudio de la Precisión.-

Se prepararon en matraces de 25 ml, 11 disoluciones idénticas con un contenido en Nb(V) de 1.0 ppm, que fueron aspiradas hacia el interior del plasma en las condiciones operacionales óptimas, midiéndose su intensidad de emisión en la línea 313.07 nm.

Los datos de la intensidad que para cada una de las muestras se obtuvieron, así como el valor de la desviación típica relativa, se recogen en la tabla LXVIII. Cada valor, es una media de 10 determinaciones.

TABLA LXVIII

Estudio de la Precisión.

Nº de Muestra	\bar{I} Emisión	\bar{I} MEDIA	σ_{n-1}	$\sigma \% = \left(\frac{\sigma_{n-1}}{\bar{x}} \cdot 100 \right)$
1	0.235	0.238	$1,81 \cdot 10^{-3}$	0.76
2	0.236			
3	0.240			

TABLA LXVIII (Continuación)

Nº de Muestra	\bar{I} Emisión	\bar{I} MEDIA	σ n - 1	$\sigma \% = \left(\frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100 \right)$
4	0.239			
5	0.237			
6	0.240			
7	0.238			
8	0.237			
9	0.238			
10	0.238			
11	0.241			

Así pues la precisión de la determinación directa de Niobio en disolución acuosa mediante la técnica OES-ICP (expresada como la desviación típica relativa en tanto por ciento) es 0.76 % para 11 determinaciones análogas correspondientes a 1 ppm del elemento.

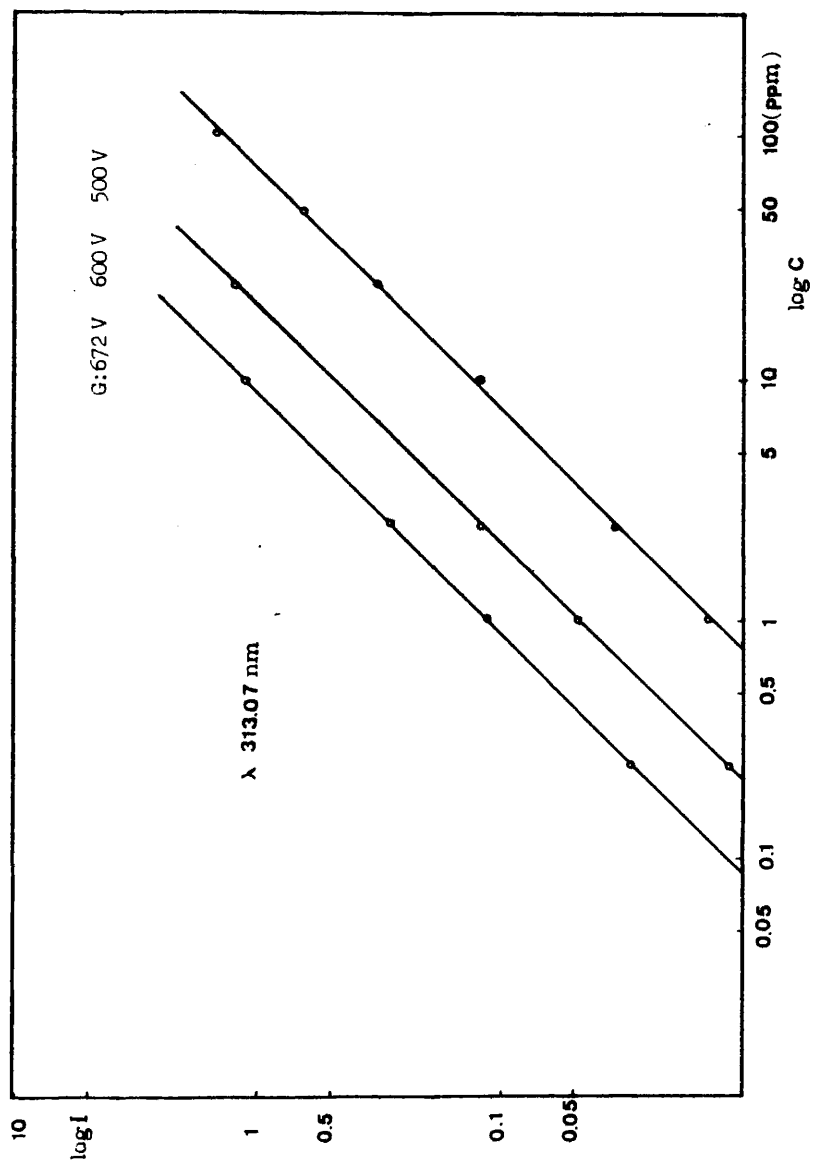


FIGURA 49

II. C. DETERMINACION INDIRECTA DE Nb BASADA EN EL EMPLEO DEL HETEROPOLIACIDO
Nb - P - Mo.

Como se ha dicho en la introducción de este capítulo, en un intento de aumentar la sensibilidad de la determinación de Niobio, procedimos a combinar la amplificación obtenida mediante la formación y extracción del heteropoliácido ternario Niobofosfomolibdico, con el gran aumento en la sensibilidad que proporciona la técnica OES - ICP, comparando los resultados con los obtenidos en la determinación directa del elemento por la mencionada técnica.

Como ya se vió en el capítulo B IV, la determinación indirecta de Nb, se realiza a través de la determinación de Molibdeno en fase orgánica (butanol) con un factor de amplificación Nb : Mo de 1 : 11.

Este hecho, junto con los bajos límites de detección que para Molibdeno se alcanza con la técnica OES-ICP, hacen pensar que en principio, este método de determinación puede proporcionar uno de los métodos más sensibles para analizar Niobio.

Puesto que la medida final en tal método consiste en la determinación de Mo en la fase orgánica (butanol) donde se ha aislado el heteropoliácido, en primer lugar se optimizaron las condiciones experimentales para la determinación de dicho elemento en butanol.

Por otra parte, y como vimos en el capítulo B IV, el complejo ternario Niobofosfomolibdico, aislado en butanol, se puede reextraer a fase acuosa tratando la fase orgánica con una solución amoniacal, pudiéndose realizar la medida de molibdeno en dicha fase reextraída; hecho que, aunque supone una etapa más en el proceso de formación y separación del heteropoliácido, y por consiguiente en la determinación de Niobio, presenta algunas ventajas a la hora -

de utilizar la técnica OES - ICP, ya que se economiza gran cantidad de Argon, (con disolventes orgánicos, es necesario elevar mucho los flujos de gas plasmogeno y auxiliar), y supone un menor riesgo de contaminación y bloqueo final de la antorcha de plasma (formación de carbonilla en el extremo del inyector al utilizar disolventes orgánicos)

Por todo ello, para establecer las mejores condiciones del proceso previo de formación del complejo ternario (que deberían ser análogas a las descritas en A.A) se realizaron las experiencias preliminares en dicha fase acuosa amoniacal.

En primer lugar, como es habitual se seleccionaron los parámetros experimentales óptimos para la determinación de Molibdeno.

C.1.- Determinación de Mo en fase acuosa amoniacal.

1.1.- Selección de parámetros experimentales.-

Los parámetros que se optimizaron fueron: La longitud de onda (línea analítica), el flujo de gas portador (F_c), la potencia del generador (P), y la altura de observación (h), sobre la bobina.

Selección de la longitud de onda (línea analítica).

Dentro de las líneas características de emisión, que posee el molibdeno (232), se ensayaron los B.E.C. que proporcionaban las líneas iónicas siguientes, 202.03; 204.60; 281.62 y 287.15 nm.

Las condiciones operacionales fijadas fueron inicialmente:

Flujo de gas plasmógeno : 15 litros/min.

Flujo de gas auxiliar: 0.4 litros/min.

Potencia del generador (P): 1.25 Kw

Potencia reflejada : < 5 watios

Altura de observación (H) : 16 mm.

Flujo de gas portador (Fc) : 32 psi.

La concentración de la disolución acuosa de Mo(VI) empleada era de 1 ppm obtenida por diluciones convenientes de una disolución de 1000 ppm - del elemento preparada a partir de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La ganancia del detector se mantuvo en 990 voltios.

Los valores obtenidos en dicho estudio, corresponden a la media de 10 medidas y se dan resumidas en la tabla LXIX

TABLA LXIX

Selección de la longitud de onda.

<u>Longitud de onda. (nm)</u>	<u>\bar{I} muestra</u>	<u>\bar{I} fondo</u>	<u>B.E.C.</u>
202,03	0.620	0.070	0.12
204.60	0.350	0.080	0.29
281.62	1.600	0.490	0.44
287,15	1.030	0.350	0.51

Seleccionamos, pues, la longitud de onda 202.08 nm como línea

analítica más sensible de Mo.

Para la optimización del resto de los parámetros, se trabajó — con una disolución de Mo(VI) de 1 ppm, pero en amoníaco 3,6 M saturado en butanol, medio en el que se encontrará el molibdeno en su determinación final.

En la optimización del flujo de gas portador (Fc), se mantuvieron constantes la $\lambda = 202,03$ nm, la potencia en 1.25 Kw y la altura de observación en 16 mm por encima de la última espira. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla LXX.

TABLA LXX

Optimización del flujo de gas portador

<u>Fc (psi)</u>	<u>I muestra</u>	<u>I fondo</u>	<u>B.E.C.</u>
22	1.280	0.250	0.24
24	1.270	0.230	0.22
26	1.200	0.225	0.23
28	1.090	0.230	0.26
30	0.940	0.255	0.37
32	0.875	0.350	0.66

Seleccionamos una presión de flujo del nebulizador de 24 psi.

Al seleccionar la altura de observación, se mantuvieron constantes la longitud de onda en 202.03 nm, la potencia del generador en 1.25 Kw y la presión del flujo del nebulizador en 24 psi y se trabajó con una con-

centración de Mo(VI) de 1 ppm en solución amoniacal saturada en butanol. La ganancia del detector era de 990 voltios y los resultados obtenidos se recogen en la tabla LXXI.

TABLA LXXI

Optimización de la altura de observación.

<u>H(mm)</u>	<u>\bar{I} muestra</u>	<u>\bar{I} fondo</u>	<u>B.E.C.</u>
14	1.390	0.260	0.23
15	1.280	0.255	0.25
16	1.130	0.235	0.26
17	0.990	0.200	0.25
18	0.820	0.195	0.31

Se ensayaron nuevamente las alturas 14 y 15 mm en otras condiciones menos forzadas de ganancia (792 voltios):

14	0.232	0.040	0.21
15	0.210	0.040	0.23

Quedando definitivamente seleccionada la altura 14 mm por encima de la última espira de la bobina.

Al optimizar la potencia del generador, se fijó la $\lambda = 202,03$ nm, la presión de flujo del nebulizador en 24 psi y la altura de observación en 14 mm. trabajando con una disolución de 1 ppm de Mo(VI) en solución amoniacal saturada en butanol y con una ganancia de detector de 990 voltios. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla LXXII.

TABLA LXXII

Optimización de la potencia del generador

<u>Potencia (en kw)</u>	<u>\bar{I} muestra</u>	<u>\bar{I} fondo</u>	<u>B.E.C.</u>
0.9	0.460	0.190	0.70
1.0	0.557	0.205	0.58
1.05	0.668	0.199	0.42
1.1	0.786	0.200	0.34
1.15	0.961	0.224	0.30
1.2	1.071	0.241	0.29
1.25	1.244	0.272	0.27
1.3	1.368	0.311	0.29
1.35	1.518	0.360	0.31
1.4	1.790	0.459	0.34
1.45	1.962	0.496	0.34
1.5	2.165	0.573	0.36

Seleccionamos una potencia del generador de 1.25 kw. Así pues, las condiciones óptimas para la determinación de Mo en fase acuosa amoniacal (saturada en butanol) son:

$$\lambda = 202,03 \text{ nm}$$

$$P_c = 24 \text{ psi}$$

$$H = 14 \text{ mm}$$

$$P = 1.25 \text{ kw}$$

1.2.- Sensibilidad: Cálculo del límite de detección para Mo en medio amoniacal.-

Con las condiciones óptimas expuestas, se calculó nuevamente el B.E.C. con una disolución de 1 ppm de Mo y la desviación típica del fondo para 10 determinaciones idénticas, siendo los resultados las siguientes:

\bar{I} muestra	\bar{I} fondo	$\sigma \cdot n^{-1}$ fondo	B.E.C.
0.230	0.046	$6,32 \cdot 10^{-4}$	$0,24_g$

Según la ecuación [67] , el límite de detección es:

$$C_L = 2 \cdot (RSD)_b^{rel} \cdot BEC = C_L = 2 \cdot \frac{(RSD)_b}{x_b} \cdot BEC = 2 \cdot \frac{6,32 \cdot 10^{-4}}{0,046} \cdot 0,24_g =$$

$$= 0.006_g \text{ ppm.}$$

Utilizando el cálculo recomendado por los fabricantes del equipo (apartado II.B.2.), los resultados obtenidos para 0.25 y 0.05 ppm de Mo como referencia y muestra respectivamente, se recogen en la tabla LXXIII.

TABLA LXXIII

Cálculo del límite de detección.

C(ppm)	\bar{I}_E	ppm Nb	ppm	s	$C_L (2xSD)$
0.2500 blanco	83.012 34.982	0.0327 0.0379 0.0398 0.0385 0.0384 0.0404 0.0440 0.0421 0.0439 0.0407	0.0399	0.00331	<u>0.006</u>

Luego el límite de detección, es 0.006 ppm de Mo.

Conclusiones:

1.- El valor numérico del límite de detección calculado por la ecuación [67] es prácticamente igual al calculado según indican los fabricantes del equipo.

2.- Comparando el límite de detección obtenido para Nb en disolución acuosa (0.02 ppm) y el obtenido para Mo en fase amoniacal saturada en butanol (0.006 ppm), se deduce que la determinación de Mo es aproximadamente 3 veces más sensible que la de Nb, utilizando esta técnica de OES - ICP.

C.2.- Determinación de Mo en butanol.

2.1.- Selección de parámetros experimentales.-

Cuando se aspiran líquidos orgánicos, se observan bandas de emisión de carbono molecular, y el flujo de gas auxiliar debe ser suficientemente alto para elevar el plasma hasta que la parte más baja de la descarga se iguale con la espira más baja de la bobina (última espira) con el fin de evitar que el tubo inyector se funda por la alta temperatura del plasma (evitando también depósitos de Carbono en él).

Las condiciones de operación de compromiso con disoluciones orgánicas suelen ser las siguientes (239):

Potencia del generador: Por encima de 1,5 kw

Flujo de gas plasmógeno: 18 litros/min.

Flujo de gas auxiliar: 2 litros/min.

Presión del gas nebulizador: 10 psi, (no es conveniente empe-

zar a aspirar a disolvente orgánico a una presión mayor, pues se podría extinguir el plasma. Se debe empezar en 10 psi y subir la presión paulatinamente - hasta el valor óptimo).

La disolución de molibdeno que se aspiró en todas las experiencias, fué de 1 ppm del elemento, obtenida por diluciones convenientes de una solución de 1000 ppm de Mo, preparada a partir de Molibdeno-Hexacarbonilo : $\text{Mo}(\text{Co})_6$ disuelto en butanol.

La línea elegida de Mo es nuevamente la de 202.03 nm, seleccionada con anterioridad.

Potencia del generador.

Con los flujos de gases recomendados para trabajar con soluciones orgánicas y manteniendo la altura de observación en 15 mm y la presión del gas del nebulizador en 12 psi, se comenzó a aspirar 1 ppm de Mo en butanol.

Los resultados obtenidos son una media de 10 valores y antes de tomar cada medida, se aspiraban las soluciones durante 2 minutos. Los resultados se encuentran en la tabla LXXIII.

TABLA LXXIII

Optimización de la potencia del generador.

<u>Potencia (Kw)</u>	<u>\bar{I} muestra</u>	<u>\bar{I} fondo</u>	<u>B.E.C.</u>
1.4	0.164	0.035	0.27
1.5	0.218	0.033	0.18
1.6	0.222	0.037	0.20
1.7	0.248	0.048	0.24

Seleccionamos, pués, una potencia de generador de 1.5 kw.

Presión de gas del Nebulizador.

Utilizando parámetros fijos: potencia de generador 1,5 kw, $\lambda = 202.03$ nm y altura de observación = 15 mm., se modificó la presión del flujo del gas portador, resumiéndose los resultados obtenidos en la tabla LXXIX

TABLA LXXIX

Optimización del flujo del nebulizador

<u>Fc (psi)</u>	<u>\bar{I} muestra</u>	<u>\bar{I} fondo</u>	<u>B.E.C.</u>
10	0.186	0.043	0.30
12	0.204	0.043	0.26
14	0.260	0.044	0.20
16	0.280	0.039	0.16
18	0.300	0.041	0.15
20	0.315	0.040	0.14
22	0.331	0.039	0.13
24	0.334	0.037	0.12 ₄
26	0.332	0.037	0.12 ₅
28	0.320	0.037	0.13

Seleccionamos una presión de gas del nebulizador de 24 psi.

Altura de observación.

Los parámetros fijados fueron: $\lambda = 202.03$ nm; Potencia del generador 1,5 kw y Flujo de gas portador 24 psi. Los resultados obtenidos variando la altura de observación se encuentran en la tabla LXXX.

TABLA LXXX

Optimización de la altura de observación.

<u>H(mm)</u>	<u>I muestra</u>	<u>I fondo</u>	<u>B.E.C.</u>
14	0.323	0.037	0.13
15	0.307	0.035	0.12 ₈
16	0.277	0.031	0.12 ₆
17	0.235	0.030	0.14
18	0.201	0.030	0.17

Seleccionamos una altura de 16 mm por encima de la última espira de la bobina.

Así pues los parámetros óptimos para la determinación de Mo en butanol, utilizando como patrón de Mo el $\text{Mo}(\text{Co})_6$, son:

Longitud de onda (λ) = 202.03 nm

Potencia del generador = 1,5 kw

Presión del flujo de gas portador = 24 psi

Altura de observación (H) = 16 mm.

2.2.- Sensibilidad: Cálculo del límite de detección para Mo en butanol.

En las condiciones óptimas, se realizaron 10 medidas de una diso

lución que contenía 1 ppm de Mo $[\text{Mo}(\text{Co})_5]$ disuelto en butanol y otras 10 medidas del blanco (butanol) calculándose nuevamente el BEC y la desviación típica del fondo. Los resultados fueron:

\bar{I} muestra	\bar{I} fondo	σ_{n-1} fondo	B.E.C.
0.275	0.033	$4,21 \cdot 10^{-4}$	0.14

y según la ecuación [6] obtenemos:

$$C_L = 2 \times (\text{RSD})_b^{\text{rel}} \times \text{BEC} = 2 \times \frac{4,21 \cdot 10^{-4}}{0.033} \times 0,136 = 0.0034 \text{ ppm}$$

Es decir, el límite de detección para Mo disuelto en butanol es 0.0034 ppm.

Siguiendo el método recomendado por los fabricantes del equipo, - se prepararon disoluciones de 2,5 y 0.05 ppm de Mo en butanol y se siguió el procedimiento de trabajo descrito anteriormente. Los resultados quedan recogidos en la tabla LXXXI.

TABLA LXXXI

Cálculo del límite de detección.

C(ppm)	\bar{I}_E	ppm Nb	ppm	SD	$C_L (2 \times \text{SD})$
0.2500	141,744				
Blanco	96.807				
		0.0373			
		0.0392			
		0.0446			
		0.0444			
0.0500		0.0421	0.0415	0.0028	0.004
		0.0409			
		0.0381			
		0.0445			
		0.0399			
		0.0441			

Luego, el límite de detección para Mo según este procedimiento es 0,004 ppm.

A la vista de los resultados obtenidos se puede concluir que:

En términos de C_L , podemos decir que la determinación de Mo en medio orgánico (butanol), es cinco veces más sensible que la determinación de Nb en solución acuosa. En consecuencia, en principio cabe pensar que la sensibilidad alcanzable en la determinación indirecta de Nb a través de medidas del Mo en butanol, se vea incrementada en la misma medida (aparte de la ampliificación esperable).

2.3.- Rango de linealidad para Mo en butanol.

Para realizar este estudio, se prepararon soluciones de $\text{Mo}(\text{Co})_6$ en butanol, de diferente concentración en Mo: 0.01; 0.1; 1; 10; 20 y 50 ppm. El blanco era butanol puro.

Se procedió a la calibración en las condiciones óptimas para la determinación de Mo en fase orgánica, midiendo la intensidad de emisión por triplicado para cada uno de los patrones y el blanco (en la línea 202.03 nm).

Los resultados obtenidos se encuentran reflejados en la tabla - LXXXII.

TABLA LXXXII

Rango de linealidad para Mo en butanol.

<u>C(ppm)</u>	<u>log C</u>	<u>\bar{I} total</u>	<u>\bar{I} neta</u>	<u>log \bar{I} neta</u>
Blanco	—	5,29		

TABLA LXXXII (Continuación)

<u>C(ppm)</u>	<u>log C</u>	<u>Ī total</u>	<u>Ī neta</u>	<u>log Ī neta</u>
0.01	-2	5.36	0.07	-1.15
0.1	-1	5.77	0.48	-0.32
1	0	8.34	3.05	0.48
10	1	28.83	23.54	1.37
20	1.30	52.02	46.73	1.67
50	1.69	121.78	116.49	2.06

La representación del logaritmo de la intensidad de emisión frente al logaritmo de la concentración, se encuentra en la figura 50, donde se puede apreciar que existe linealidad para el intervalo de concentración estudiado entre 0.01 y 50 ppm, es decir, existe un rango lineal de al menos 4 órdenes de magnitud por encima del límite de detección.

C.3.- Determinación indirecta de Nb vía formación del heteropoliácido ternario.

Para realizar un estudio paralelo al efectuado en el capítulo — B.IV. de Absorción Atómica, y con el fin de controlar el proceso de formación del complejo ternario economizando la cantidad de Argon utilizada y evitando el riesgo de contaminación de la antorcha de Plasma, las primeras experiencias encaminadas a optimizar la concentración de ácido para la formación del complejo ternario, así como las de estudiar el nº óptimo de lavados de la fase orgánica, se realizaron determinando el contenido en molibdeno del complejo, después de reextraerlo a fase acuosa con solución amoniacal.

Los procedimientos operativos de formación, extracción en butanol

Rango de linealidad para Mo en butanol como Mo(CO)_6 .

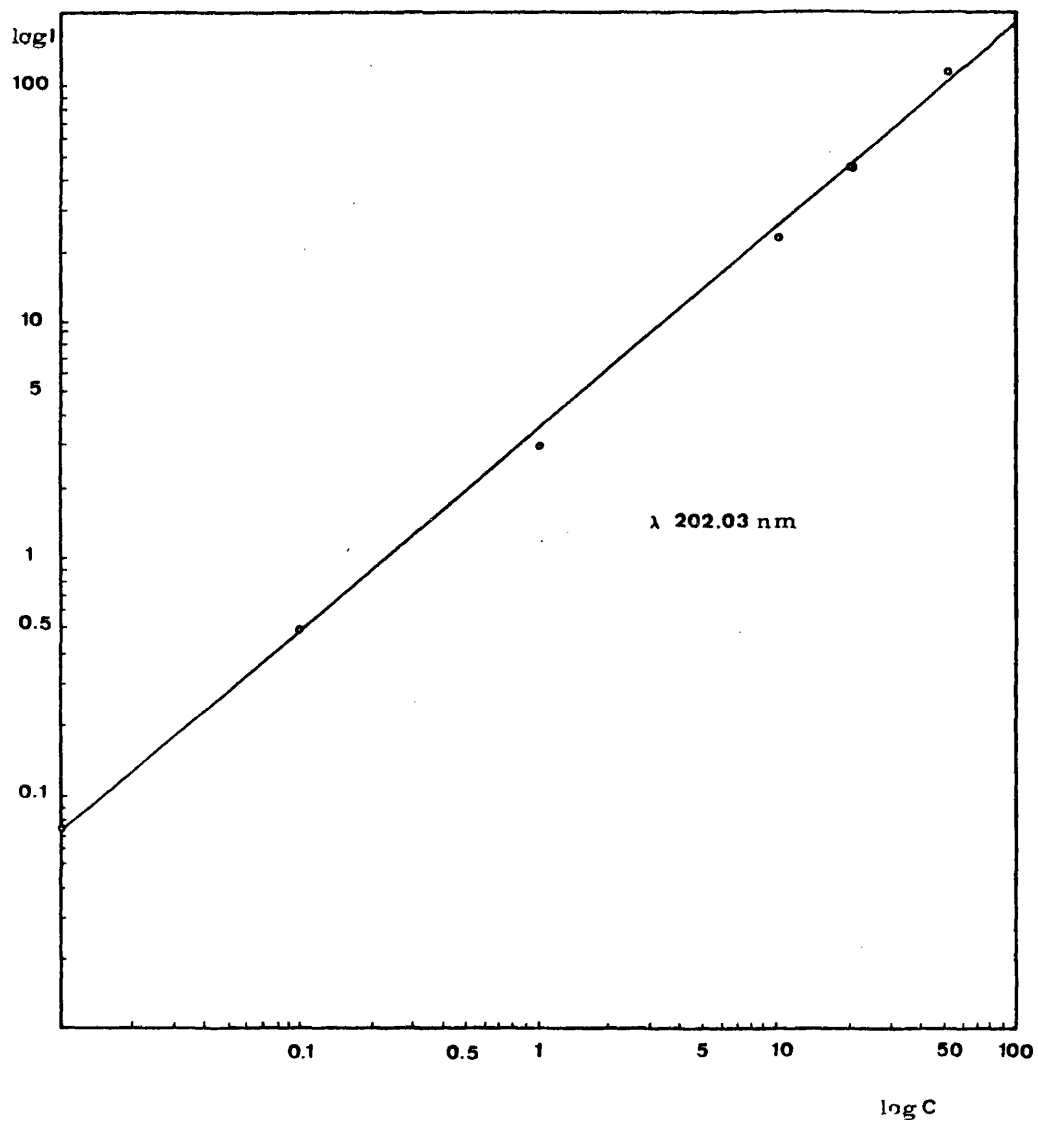


FIGURA 50

y reextracción a fase amoniacal, fueron los mencionados ya en los apartados IV.A.1.1 y IV.A.2.1.

La preparación de los patrones se realizó como ya se mencionó en el apartado IV.A.2.1. Concretamente en estas experiencias previas a las que nos acabamos de referir, se utilizaron patrones de 20 ppm de Mo(VI), preparadas introduciendo en matraces de 25 ml, 2 ml de solución de 250 ppm de Mo(VI) $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ y 10 ml de NH_3 9M saturado en butanol, enrasando finalmente con agua destilada hasta 25 ml. la concentración final de NH_3 era 3,6 M.

También se hicieron blancos análogos que únicamente contenían la misma concentración de amoníaco y estaban exentos de molibdeno.

Debido al gran rango de linealidad existente en la determinación por OES - ICP, las líneas de calibrado pasan por el origen y el nº de patrones necesarios para la calibración puede reducirse a uno (y el blanco).

La obtención de resultados se hizo utilizando la "Estación de Datos" que acompaña al modelo ICP/5000, que realiza la calibración con un patrón y un blanco leyendo la intensidad de Emisión de ambos, y automáticamente convierte las lecturas de emisión de las correspondientes muestras, en datos de concentración en ppm por referencia a la recta de calibrado del elemento que se está determinando.

C.3.1. Estudio sobre la concentración óptima de ácido clorhídrico.

Para comprobar por ICP la concentración de HCl óptima para la extracción del Nb - P - Mo, se sometieron al procedimiento general IV.A.1.1., en 10 embudos de separación, 30 μg totales de Nb(V) $< >$ (1,25 ppm iniciales

de Nb(V) en 24 ml), y su blanco análogo, variando la concentración de ácido clorhídrico final en cada embudo.

Las concentraciones estudiadas fueron: 0.2; 0.4; 0.5; 0.6 y 0.8 M en HCl.

Las fases orgánicas tanto de los blancos como de las muestras, se reextrajeron a fase acuosa amoniacal según el procedimiento IV.A.2.1., y las soluciones acuosas obtenidas (25 ml), fueron aspiradas hacia el interior del plasma en las condiciones operacionales óptimas, fijadas ya en el apartado II.C.1.1. del presente capítulo y su contenido en Mo, analizado tras haber - realizado una calibración previa con una solución de 20 ppm de Mo en fase amoniacal y su blanco análogo.

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla LXXXIII.

TABLA LXXXIII

Estudio de la concentración óptima de ácido clorhídrico.

Calibración:	<u>C(ppm)Mo</u>	<u>\bar{I} total</u>	<u>\bar{I} neta</u>
	Blanco	9.93	
	20.00	158.09	148.16
<hr/>			
Concentración en HCl (M)	ppm Blanco	ppm Muestra	ppm Mo extraído
0.2	16.32	21.39	5.07
0.4	4.99	16.09	11.10
0.5	3.07	14.70	11.63
0.6	3.25	14.58	11.33
0.8	4.01	15.41	11.40

A la vista de los resultados obtenidos, se deduce que una concentración 0.5 M en HCl, es la más adecuada para la formación y extracción del complejo ternario Niobofosfomolibdico, hecho que concuerda con las experiencias realizadas en A.A. con llama. (94).

C.3.2. Estudio del nº de lavados de la fase orgánica.

Con el fin de rebajar los blancos obtenidos y ratificar los resultados obtenidos en el capítulo B.IV, se estudió el efecto que producía realizar un mayor nº de lavados por extracción tanto del ácido fosfomolibdico, como del molibdato libre que puede acompañar al complejo ternario en la fase butanol.

El control de las extracciones del ácido fosfomolibdico se llevó a cabo también mediante medidas del Mo en fase amoniacal, y en las condiciones operacionales óptimas del Plasma.

Para ello, se sometieron 30 µg totales de Nb(V), a los procedimientos IV.A.1.1. y IV.A.2.1., dando un tiempo de formación al complejo de - 15 minutos y realizando 3 extracciones con 25 ml de Acetato de Isobutilo y 3 lavados de la fase butanol con alícuotas de 10 ml de ácido clorhídrico - 0.5 M saturado en butanol. La experiencia se hizo por duplicado (dps blancos y dos muestras), y una "Referencia" (Blanco y muestra con 2 lavados del fosfomolibdico y 3 lavados del Butanol).

Los resultados demostraron que una extracción más con acetato de isobutilo, no rebaja los blancos, mientras que supone una etapa más a añadir al ya de por sí, laborioso procedimiento de extracción del complejo ternario.

Análogo estudio se realizó para comprobar el efecto de un mayor

nº de lavados de la fase butanol. En esta ocasión, se mantuvo constante el nº de extracciones con acetato de isobutilo (2 x 25 ml) y se realizaron 4 lavados de la fase butanol con 10 ml de HCl 0.5 M saturado en butanol para eliminar el molibdato libre. Igualmente se hicieron dos blancos y dos muestras y una "Referencia" (blanco y muestra con 2 lavados del fosfomolibdico y 3 lavados del Butanol)

Al igual que en la experiencia anterior, los resultados demostraron que un lavado más con solución clorhídrica saturada en butanol, no rebaja la cantidad de molibdato libre que acompaña al heteropoliácido.

La calibración se realizó con una disolución patrón de Mo en fase reextraída, y un blanco análogo.

Los datos obtenidos en ambos estudios, se recogen en la tabla LXXXIV.

TABLA LXXXIV

Estudio del nº de lavados del Acido fosfomolibdico.		
<u>Tipo de muestra</u>	<u>ppm Mo totales</u>	<u>ppm Mo reextraido</u>
Blanco (Ref)	3.20	
Muestra (Ref)	15.01	11.81
Blanco 1	3.45	
Muestra 1	15.04	11.59
Blanco 2	3.71	
Muestra 2	15.24	11.53

TABLA LXXXIV (Continuación)

Estudio del nº de lavados de la fase butanol		
<u>Tipo de muestra</u>	<u>ppm Mo totales</u>	<u>ppm Mo reextraído</u>
Blanco (Ref)	3.54	
Muestra (Ref)	15.26	11.72
Blanco 1	3.33	
Muestra 1	14.78	11.45
Blanco 2	4.35	
Muestra 2	15.92	11.57

Estos resultados concuerdan con nuestras experiencias realizadas en Absorción Atómica, midiendo el Mo en fase reextraída, con llama óxido nitrroso-acetileno., capítulo B.IV. Es decir, el procedimiento general de formación y extracción del heteropoliácido Niobofosfomolibdico, sigue siendo el mencionado en el apartado B IV.A.1.1., según el cual se realizaban 2 lavados por extracción del ácido fosfomolibdico y 3 lavados de la fase butanol para eliminar el exceso de molibdato libre.

C.3.3. Línea de calibrado para la determinación indirecta de Nb:

Se sometieron cantidades conocidas y creciente de Nb(V) al proceso general de formación y extracción del ternario (apartado IV.A.1.1.) y se comprobó la estequiometría Nb:Mo y (la relación señal analítica-concentración)

utilizando dos técnicas distintas: 1ª: A través de medidas de Mo en fase amoniacal, tras la reextracción y 2ª: Midiendo directamente el Mo en la fase butanol.

Dichas medidas, se transforman directamente en concentración de Mo, merced al calibrado previo del instrumento con dos tipos de patrones: Molibdato amónico en medio amoniacal saturado de butanol para la primera experiencia, tabla LXXXV y $\text{Mo}(\text{Co})_6$ disuelto en butanol para la segunda, tabla LXXXVI.

Los parámetros operacionales del Plasma, se fijaron en sus valores óptimos estudiados con anterioridad para cada uno de los medios en que se realiza la medida final de Mo apartados 3.1.1. y 3.2.1.

Como puede observarse, cuando se calibra con $\text{Mo}(\text{Co})_6$ disuelto en butanol (tabla LXXXVI, se obtiene un error por defecto de aproximadamente un 65% sobre la estequiometría esperada de 1:11, cosa que no ocurre utilizando una calibración con un patrón análogo a la especie extraída (tabla LXXXV)

TABLA LXXXV

Cumplimiento de la Relación Estequiométrica Nb : Mo 1 : 11, midiendo el Mo en fase reextraída.

Tipo de Patrón utilizado.	: 40 ppm de Mo, como $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 = 4\text{H}_2\text{O}$ en NH_3 , 6 M saturado de butanol
---------------------------	---

Volumen final fase reextraída	= 25 ml
-------------------------------	---------

TABLA LXXXV (Continuación)

<u>Nb añadido</u> <u>µg</u>	<u>µg Mo teóricos</u> <u>según 1 : 11</u>	<u>µg Mo</u> <u>obtenidos</u>	<u>% Er sobre</u> <u>relación 1:11</u>
10	113,5	100.7	-11.2
30	340.7	383.3	- 3.6
50	568.0	533.0	- 6.2

TABLA LXXXVI

Cumplimiento de la Relación Estequiométrica Nb:Mo - 1:11 midiendo el Mo directamente en fase butanol.

Tipo de patrón	:	100 ppm de Mo, como Mo(Co) ₆ disuelto en butanol
utilizado		
Volumen final		
fase butanol	:	10 ml

<u>Nb añadido</u> <u>(µg)</u>	<u>µg Mo teóricos</u> <u>según 1:11</u>	<u>µg Mo</u> <u>obtenidos</u>	<u>% Er sobre</u> <u>relación 1:11</u>
10	113.6	32.9	-71.0
20	227.2	80.5	-64.6
30	340.8	122.8	-64.0
40	454.4	159.2	-65.0
50	568.0	223.2	-60.7

Para comprobar que ese sesgo negativo era debido a la distinta naturaleza del patrón utilizado (algún tipo de interferencia química, tan poco corriente en ICP), se realizó una experiencia de formación del heteropoliácido para dos cantidades diferentes de Nb(V): 50 y 100 µg del elemento. Una vez separadas las fases orgánicas conteniendo el heteropoliácido ternario (V=10ml), se tomaron 5 ml de cada una de ellas, y se sometieron al proceso de reextracción, midiendo su contenido en Mo sobre una línea de calibrado hecha con patrones de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en amoniaco 3,6 M saturado en butanol.

Los 5 ml de fases orgánicas restantes se aspiraron directamente hacia el interior del plasma, y el contenido en Mo, se determinó respecto a patrones de $\text{Mo}(\text{Co})_6$ disuelto en butanol.

Los resultados, que se recogen en la tabla LXXXVII, pusieron de manifiesto la interferencia "química" mencionada.

TABLA LXXXVII

Estudio comparativo de la calibración con dos tipos distintos de patrones.

Patrón: $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en NH_3 3,6 saturado en butanol.				Patrón: $\text{Mo}(\text{Co})_6$ disuelto en butanol		
Nb(V) añadido (µg)	µg Mo teóricos	µg Mo obtenidos	% Er sobre 1 : 11	µg Mo teóricos	µg Mo obtenidos	% Er sobre 1 : 11
50	567.9	526	-7.4	567.9	155	-72.7
100	1.135,8	1.057,5	-6.9	1.135,8	316.3	-72.1

La observación de los resultados demuestra que si una misma muestra con un contenido conocido en Mo se divide en dos alícuotas iguales y la determinación final en cada una de ellas se realiza por dos procesos diferentes con patrones distintos en cada caso, no se obtiene el mismo resultado en la determinación del Mo (y por ende, en la pretendida determinación de Nb los resultados serán también divergentes).

Así pues, es altamente recomendable llevar a cabo la calibración con un compuesto análogo al que luego se analiza ya que los errores son inadmisibles usando $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

C.3.4. Determinación de Mo en butanol utilizando patrones de distinta naturaleza.

A la vista de los resultados obtenidos en el apartado anterior, se creyó conveniente estudiar la sensibilidad real alcanzable en la determinación de Molibdeno en butanol por la técnica OES-ICP, cuando es un heteropolíácido del Mo el compuesto del metal que se aspira en el plasma y compararla (en términos del límite de detección) con el valor obtenido cuando es un compuesto organometálico como el $\text{Mo}(\text{CO})_6$ lo que se aspira hacia el interior de la descarga.

Es decir, estudiar en las condiciones óptimas y prefijadas el efecto que ejerce la distinta naturaleza del patrón de calibrado sobre la sensibilidad de la determinación del elemento en fase orgánica.

La disolución orgánica de Molibdeno utilizada en este caso fué de 2 ppm del elemento preparada por diluciones sucesivas de una disolución de 500 ppm de Mo (preparada por pesada de 0.0980 gr de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ y disolución posterior en butanol hasta 100 ml).

Optimización del flujo del Nebulizador.

Se mantuvieron constantes los parámetros : $H = 15$ mm, $P = 1,5$ Kw y $\lambda = 202.03$ nm (línea analítica), y se aspiraron tanto la disolución de 2 ppm de Mo, como el butanol puro, durante 2 minutos antes de tomar ninguna medida.

Cada valor de los obtenidos corresponde a una media de 10 determinaciones.

La tabla LXXXVIII resume los resultados obtenidos.

TABLA LXXXVIII

Optimización del flujo del nebulizador.

<u>Fc (psi)</u>	<u>\bar{I} fondo</u>	<u>\bar{I} muestra</u>	<u>$\frac{I_b}{I_a} \cdot Ca$</u>
12	0.243	1.413	0.42
14	0.199	1.508	0.30
16	0.161	1.596	0.22
18	0.129	1.579	0.18
20	0.109	1.477	0.16
22	0.098	1.471	0.14
24	0.093	1.331	0.15
26	0.140	1.137	0.28

Seleccionamos una presión de flujo del nebulizador de 22 psi.

Optimización de la altura de observación.

Se fijaron los parametros: $\lambda = 202.03 \text{ nm}$, $F_c = 22 \text{ psi}$ y $P = 1,5 \text{ kw}$ y se fué variando la altura de observación, por encima de la última espira de la bobina.

La tabla LXXXIX resume los resultados obtenidos:

TABLA LXXXIX

Optimización de la altura de observación

<u>H (mm)</u>	<u>\bar{I} fondo</u>	<u>\bar{I} muestra</u>	<u>B.E.C.</u>
12	0.150	1.719	0.19
13	0.111	1.539	0.15
15	0.081	1.216	0.14
16	0.059	1.045	0.12
17	0.040	0.861	0.096
18	0.035	0.840	0.086
19	0.034	0.800	0.088
20	0.030	0.700	0.09

Seleccionamos pues, una altura de observación de 18 mm por encima de la última espira de la bobina.

Optimización de la potencia del generador.

Se mantuvieron fijos los parámetros : $H = 18 \text{ mm}$; $F_c = 22 \text{ psi}$ y $\lambda = 202.03 \text{ nm}$. y se fué variando la potencia del generador.

La tabla XC resume los resultados obtenidos.

TABLA XC

Optimización de la potencia del generador

<u>P(kw)</u>	<u>\bar{I} fondo</u>	<u>\bar{I} muestra</u>	<u>B.E.C.</u>
1.4	0.034	0.750	0.094
1.5	0.035	0.800	0.091
1.6	0.040	0.840	0.10
1.7	0.050	0.870	0.12

Quedó, pues, seleccionada una potencia del genrador de 1,5 kw.

Finalmente comprobamos, que la línea analítica, que habíamos fijado para el elemento, (seleccionada en las experiencias en fase acuosa amoniacal, apartado C.1.1.), seguía siendo válida cuando se trabaja con disolventes orgánicos (concretamente butanol).

Selección de la línea analítica.

En este estudio, se utilizó una disolución de Mo en butanol de 10 ppm del elemento y los parámetros fijados fueron, H = 22 psi y P = 1,5 kw.

Los resultados obtenidos, se reflejan en la tabla XCI

TABLA XCI

Selección de la línea analítica

<u>Líneas iónicas (nm)</u>	<u>I fondo</u>	<u>I muestra</u>	<u>B.E.C.</u>
204.60	0.107	0.146	27.4
281.62	0.179	2.224	0.87
287.15	0.170	1.600	1.2
202.03	0.067	1.222	0.58

Así pues, quedó confirmada, que la línea iónica 202.03 nm, es la línea más sensible para el molibdeno, tanto trabajando con disolventes orgánicos como en disoluciones acuosas.

Resumiendo, los parámetros seleccionados para la determinación de Mo en butanol, cuando se aspira un heteropoliácido inorgánico son:

Línea analítica	202,03 nm
Fc =	22 psi
H (mm) =	18 mm
P (generador) =	1.5 kw

Solo diferentes a los observados con $\text{Mo}(\text{Co})_6$ en lo que se refiere a la altura de observación.

Cálculo del límite de detección.

Se realizó inicialmente utilizando la expresión [67] ya expuesta

Para ello, se tomaron, en las condiciones operacionales óptimas, antes reseñadas, 10 medidas del fondo y 10 medidas de una disolución de 2 ppm de Mo ($[H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 24H_2O]$), aspirando ambas soluciones durante 2 minutos, — antes de tomar ningún valor.

Los valores obtenidos fueron:

\bar{I} fondo	σ_{n-1} fondo	\bar{I} muestra	$\frac{\bar{I}_b}{\bar{I}_a} \cdot Ca(BEC)$
0.009	$5,67 \cdot 10^{-4}$	0.032	0.78

y sustituyendo estos datos en la expresión [67] , nos queda.

$$C_L = 2 \times \frac{5,67 \cdot 10^{-4}}{0.009} \times 0,078 = 0,098 \text{ ppm Mo.}$$

Es decir, que el límite de detección para Mo en butanol en la línea 202.03 nm cuando el compuesto que lo contiene es un heteropoliácido, resulta ser de 0.098 ppm.

Comparando este valor con el obtenido para C_L , con el obtenido — cuando el molibdeno se encuentra como $Mo(Co)_6$, (0,0034 ppm), observamos que la sensibilidad de la determinación de molibdeno en butanol en forma de heteropoliácido, es unas 28 veces menor que cuando se encuentra como $Mo(Co)_6$. Sin duda es este un factor real adverso para nuestros propósitos de utilizar una determinación de Mo excepcionalmente sensible.

Resumiendo, para las mismas condiciones experimentales la eficiencia de la ionización — excitación es muy superior para $Mo(Co)_6$. Luego, al determinar Nb indirectamente a través de medidas del Mo contenido en el he-

teropoliácido Niobofosfomolibdico, es necesario utilizar para la calibración previa, patrones de Mo que también sean heteropoliácidos, con el fin de que - patrones y muestras tengan una composición lo más semejante posible de forma que los procesos de vaporización - atomización - ionización - excitación en el plasma sean análogos para muestras y patrones.

C.3.5. Relación Estequiométrica.

Para obtener la línea de calibrado para Nb(V) a través de medidas de Molibdeno, se sometieron cantidades crecientes y conocidas de Nb(V) al procedimiento general de formación y extracción del complejo heteropoliácido - (apartado IV.A.1.1.), y el contenido en Mo de cada muestra se determinó por referencia a un calibrado adecuado (hecho para Mo utilizando un patrón de 100 ppm del elemento, preparado a partir de una disolución de 500 ppm de Mo, como $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ disuelto en butanol).

Las cantidades iniciales de Nb(V) sometidas al proceso de determinación indirecta fueron : 10 - 25 - 30 - 50 y 100 μg totales del elemento, junto con un blanco análogo, exento de Niobio.

Los resultados obtenidos, en términos de la cantidad de Molibdeno total obtenido, se recogen en la tabla XCII junto con el error que acompaña a cada determinación, sobre la supuesta relación estequiométrica Nb:Mo de 1:11.

TABLA XCII

Cumplimiento de la Relación Estequiométrica Nb : Mo - 1 : 11 con calibración directa en fase butanol con Acido Fosfomolibdico.

($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$).

TABLA XCII (Continuación)

<u>Nb(V) añadido (μg)</u>	<u>μg de Mo teóricas</u>	<u>μg de Mo obtenidos</u>	<u>% Er sobre la Rela- ción teorica 1:11</u>
10	113,6	106.8	-5.9
25	283.9	296.6	+4.5
30	340.8	368.5	+8.13
50	567.9	505.2	-11.0
100	1135.8	1020.4	-10.2

Como puede observarse, los resultados se corresponden bien con los obtenidos por reextracción y calibración en fase acuosa amoniacal.

C.3.6. Rango de linealidad para Nb(V) a través del proceso indirecto de deter-
minación: Línea de calibrado.

Se estudió la linealidad, así como la relación señal analítica - concentración para diferentes cantidades de Nb(V) comprendidas entre 0.25 y 50 μ g sometidas al proceso de determinación indirecta a través de medidas de Mo en butanol.

Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla XCIII.

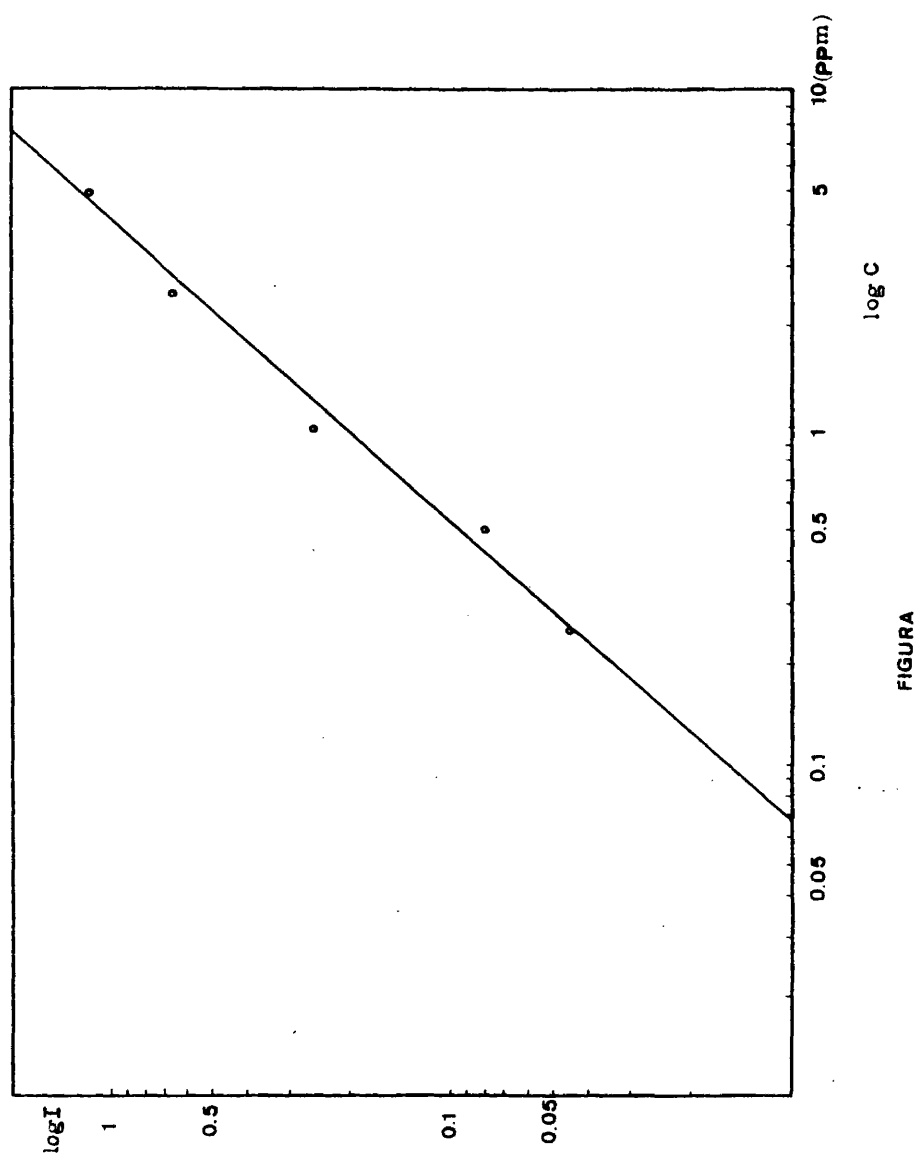
TABLA XCIII

Rango de linealidad para Nb(V) en la determinación indirecta por
OES - ICP.

ppm Nb en 24 ml iniciales de fase acuosa	ppm Nb en 10 ml butanol	I _{EMISION NETA}
0.01	0.025	no observable
0.02	0.05	"
0.04	0.10	"
0.10	0.25	0.048
0.21	0.50	0.079
0.42	1.0	0.254
1.04	2.5	0.655
2.08	5.0	1.114

La representación de tales datos, se recoge en la figura 51.

En ella se observa, que el rango de linealidad para Nb(V) referido al volumen de fase final en el que se realiza la medida, (10 ml de butanol), se cumple desde 0.25 a 5.00 ppm del elemento, y si referimos los datos obtenidos al volumen inicial de fase acuosa (24 ml), donde se contiene el Nb(V), podemos afirmar que el rango de linealidad se cumple para un intervalo de concentración de 0.04 a 2.08 ppm de Nb.



Es de resaltar que el rango de linealidad típico del ICP se ve limitado en el método indirecto para bajas concentraciones en Nb por el propio proceso de formación del heteropoliácido (siendo el límite de detección para Nb referido a fase butanol: 0.025 ppm del elemento como veremos en el apartado siguiente.

Además, debería obtenerse alguna señal analítica para concentraciones inmediatamente por encima de dicho límite. Sin embargo, si observamos la tabla XCIII, vemos que no se obtiene señal analítica diferenciable del blanco hasta una concentración de 0.25 ppm, diez veces superior al límite de detección calculado, es decir, los blancos de extracción en los que de hecho se extrae Mo limitan la mínima cantidad de este elemento detectable en una muestra.

Asimismo, se puede observar también una desviación notoria de la linealidad en la zona de mayores concentraciones, achacable, junto con cierta dispersión de los puntos de la recta, a la complejidad del proceso de extracción del complejo Niobofosfomolibdico más que a cualquier tipo de inestabilidad que hayamos observado al nebulizar el butanol en el plasma.

C.3.7. Sensibilidad: Cálculo del límite de detección real para Nb(V). en la determinación indirecta por OES - ICP.

Para realizar este estudio, se tomaron los valores de intensidad de emisión que se habían obtenido para 1 ppm de Nb extraída en las condiciones standard pero referida a 10 ml de butanol.

También se hicieron diez medidas del fondo (butanol) calculándose su valor medio, así como su desviación típica relativa, datos que se detallan a continuación:

(V=10ml) Ca(ppm) Nb	\bar{I} neta	\bar{I} fondo	$BEC = \frac{I_b}{I_a} \times Ca$	σ_{n-1} fondo
1.0	0.254	0.072	0.28	$3,24 \cdot 10^{-3}$

y aplicando la fórmula [67] tendremos:

$$C_1 = 2 \times \frac{(RSD)b}{\bar{I} \text{ fondo}} \times BEC = 2 \times \frac{3,24 \cdot 10^{-3}}{0.072} \times 0,28 = 0,025 \text{ ppm Nb}$$

Es decir, que el límite de detección referido al Nb(V), midiendo Mo en butanol, es 0,025 ppm.

Si comparamos, con el límite de detección calculado para Nb en disolución acuosa (0.012 ppm), podemos decir que la sensibilidad alcanzada para Nb con el método indirecto es aproximadamente 2 veces menor que cuando se determina Nb directamente en solución acuosa por ICP, contra todas las previsiones de aumento de la sensibilidad por el método indirecto.

Ahora bien, si repetimos el cálculo del límite de detección refiriendo los datos a la concentración inicial de Nb(V) existente en la fase acuosa ($V = 24 \text{ ml}$) $< > 0.42 \text{ ppm}$, obtenemos C_L 0.01 ppm.

Comparando este límite de detección calculado, con el obtenido para Nb en disolución acuosa pura (0.01 ppm), podemos afirmar que la determinación de Nb(V) por OES - ICP, a través del método indirecto, vía formación del heteropolíacido ternario Niobofosfomolibdico presenta de hecho aproximadamente la misma sensibilidad (cuantificada por el límite de detección), que la determinación directa de Nb(V) en solución acuosa utilizando la misma técnica.

C.3.8 Estudio de Interferencias.

Para establecer la selectividad del método, se realizó el correspondiente estudio de interferencias.

Para ello, se sometieron los elementos considerados como posibles interferentes, en presencia de una cantidad conocida de Nb(V), al proceso de formación y extracción del heteropoliácido Niobofosfomolibdico. Paralelamente se hizo una "Referencia" que contenía únicamente la misma cantidad de Nb(V) y el correspondiente "blanco" de reactivos.

El efecto de la interferencia producida, se controló comparando el contenido en Mo determinado en la fase butanol de la Referencia, con el correspondiente contenido en Mo de las muestras (conteniendo la misma cantidad de Nb(V) y el elemento interferente).

Puesto que la medida final del Molibdeno se realizó en la fase butanólica, los parámetros operacionales del Plasma fueron fijados los valores óptimos seleccionados en el apartado correspondiente de este capítulo (parámetros óptimos para la determinación por OES - ICP de Mo como ácido - fosfomolibdico en butanol,)

Para la calibración diaria del espectrómetro se utilizaron patrones de 50 y 100 ppm de Mo en butanol (como $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$) obtenidos por diluciones adecuadas de la solución "madre" o de reserva de 500 ppm del elemento.

Como elementos interferentes se tomaron únicamente aquellos - refractarios que suelen formar heteropoliácidos de Molibdeno, es decir, Ta, W, Ti, Zr y V y elementos que como Si, As, y Ge forman heteropoliácidos presu-

niblemente extraíbles en las condiciones del procedimiento de extracción (y por tanto producirán errores positivos). No se consideró necesario ensayar el efecto de elementos más comunes en esta determinación por cuanto Kirkbright y colaboradores (94) han demostrado que: Al, Ag, Bi, Be, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Mg, Mn, Sb y Zn no interfieren a niveles de concentración entre 30 - 700 veces la cantidad de Nb. Es obvio que dicha observación experimental se debe a la no extracción a la fase de butanol de los referidos elementos ya que ninguno de ellos forma heteropoliácidos con el MoO_4^{2-} , y por tanto tampoco interferirán cuando la medición final se realiza por ICP en lugar de por A.A.

Los resultados experimentales obtenidos, tabla XCIV, demuestran que el As debe estar ausente antes de la determinación por ICP ya que su heteropoliácido correspondiente parece extraerse en las condiciones del método. Sin embargo, su eliminación es relativamente simple si se ataca la muestra que contiene Nb con HCl repetidas veces (volatilización de los cloruros de As y de Ge si lo hubiera). El Si, se eliminaría por tratamiento posterior con HF (volatilización del Si como F y Si); en realidad, sin eliminación previa, se tolera hasta una proporción Nb:Si 1:5 (error < 10%).

El W se tolera en una relación en peso con el Nb de 1:10, y el Zr produce un error del 15% en la determinación de Nb, cuando se encuentra en proporción 1:5 con respecto a este.

El Ti interfiere seriamente incluso para relaciones en peso 1:0.7 y el V para relaciones 1:2,5 produce un error mayor del 100%. El tántalo, así mismo dobla la señal típica del Nb para una proporción 1:2 de interferente.

La tabla XCIV resume los resultados obtenidos demostrando claramente que el método indirecto es mucho menos selectivo que el directo (cosa lógica por otra parte, ya que todos los elementos formadores de heteropoliácidos con

Molibdeno, se extraerán en mayor o menos grado originando errores por exceso en la determinación de Niobio por dicha vía)

TABLA XCIV

Estudio de interferencias para la determinación de Nb(V) por medidas de Mo en butanol (30 µg de Nb(V))

Elemento	Relación en peso	% Er
	<u>Nb : Elemento</u>	
Zr(IV)	1 : 5	+ 15.6
Zr (IV)	1 : 10	+ 44.8
V (V)	1 : 2.5	+ 200
V (V)	1 : 3	+ 300
Ti(IV)	1 : 0.7	+ 100
Si(IV)	1 : 5	+ 10.8
W(VI)	1 : 10	- 9.6
As(V)	1 : 10	200
Ta(V)	1 : 5	+ 200
Ta(V)	1 : 2	+ 100

C.3.9. Precisión de las determinaciones.

Se sometieron al proceso de formación y extracción del heteropolíacido ternario Niobofosfomolibdico con medidas de Mo en butanol, 6 muestras iguales con un contenido en Nb(V) de 30 µg.

Trás realizar un calibrado previo del aparato con un patrón de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ en butanol, que contenía 50 ppm de Mo y un blanco, se introdujeron las muestras y su blanco análogo, cuyo contenido en Mo se determinó automáticamente por referencia a la línea de calibrado.

El contenido en Molibdeno de cada muestra junto con el tratamiento estadístico, se encuentra en la tabla XCV.

TABLA XCV

Estudio de la precisión del método

Nº de muestra	Contenido en Mo ppm	Valor medio	σ	$\sigma \%$
1	31.64	32.39	0.59	1.78
2	32.69			
3	32.92			
4	32.09			
5	31.94			
6	33.10			

Así pues, la precisión de la determinación indirecta de Nb(V), vía formación del heteropoliácido ternario Niobofosfomolibdico, mediante la técnica OES- ICP expresada como la desviación típica relativa en tanto por ciento de seis determinaciones análogas con un contenido inicial en Nb de 30 μg (ó referido al volumen de butanol = 10 ml, 3 ppm de Nb) es de 1.78%, sin duda aceptable dada la cantidad de manipulaciones que este método indirecto lleva consigo.

II. 4.- CONCLUSIONES.

Del estudio realizado para la determinación de Nb mediante la técnica OES- ICP, por dos métodos distintos uno directo en disolución acuosa y otro indirecto a través de la formación de un heteropoliácido ternario, podemos sacar las siguientes conclusiones.

- 1) Comparando los límites de detección obtenidos para Molibdeno en butanol cuando se nebuliza el patrón en forma de $\text{Mo}(\text{Co})_6$ ($C_L = 0.0034$ ppm) ó cuando se hace como $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($C_L = 0.098$ ppm) se demuestra que la determinación del Mo por ICP en butanol en forma de heteropoliácido, es aproximadamente, unas 30 veces menos sensible que si se encuentra en forma de $\text{Mo}(\text{Co})_6$ (el BEC es muy superior y la desviación relativa del fondo — también).
- 2) El límite de detección para Nb en disolución acuosa en las dos longitudes de onda seleccionadas es del orden de 0.01 ppm, es decir, que la determinación de Nb en solución acuosa por OES-ICP es unas 10 veces más sensible que la determinación de Mo en butanol cuando este se encuentra en forma de heteropoliácido inorgánico.
- 3) El límite de detección referido al Nb cuando este se determina in directamente via formación del heteropoliácido Niobofosfomolibdico, es 0.025 ppm del elemento referidos a los 10 ml de butanol en que se realiza la medida final.

El límite de detección real para la determinación indirecta de Nb teniendo en cuenta la preconcentración que supone la extracción -

(24 mls fase acuosa/10 fase orgánica) es por consiguiente,

$\frac{0.025}{2.4}$ 0.01 ppm. Es decir, en términos de sensibilidad el mé
todo indirecto no supone, de hecho, una mejora respecto al mé
todo directo.

- 4) El rango de linealidad para Nb en disolución acuosa, es de 3 órdenes de magnitud como mínimo (se cumple desde 0.1 hasta 100ppm), mientras que el rango de linealidad real para Nb cuando se determina indirectamente a través de medidas de molibdeno, se restringe tremendamente (aproximadamente 1 orden de magnitud de linealidad eficaz) a causa del propio proceso de formación del heteropoliácido ternario.
- 5) Con respecto a las interferencias, el método directo de determinación de Nb, es más selectivo que el indirecto, ya que incluso los elementos formadores de heteropoliácidos binarios o ternarios extraíbles en butanol, no interfieren cuando la determinación se hace directamente en solución acuosa.

C. CONCLUSIONES

I).- Del estudio realizado sobre la determinación extractivo-espectrofotométrica de Nb(V) con 5-7 Dibromoxina, se infieren las siguientes conclusiones:

1º.- Las condiciones óptimas de formación y extracción del dibromoxinato de Nb(V) son: fase acuosa de 20 ml conteniendo ácido sulfúrico 2.25 M y ácido tartárico al 2%; fase orgánica de 10 ml de solución al 1% del reactivo en cloroformo y tiempo de agitación manual de 10 minutos. El orden de adición de los reactivos, así como el volumen total de fase acuosa ejercen una influencia mínima sobre la extracción del Nb(V) por la 5-7 Dibromoxina. La intensidad del color del extracto orgánico previamente desecado sobre papel de filtro Whatman nº 1, se mantiene sensiblemente constante durante el intervalo de 24 horas ensayado.

2º.- El sistema Nb(V)-5-7 Dibromoxina cumple la ley de Beer para un rango de concentraciones comprendido entre 1 y 10 ppm del metal, siendo la sensibilidad analítica del complejo extraído, a 403 nm, expresada en términos del coeficiente de extinción molar, igual a $\epsilon = (1.30 \pm 0.02) \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

3º.- Del estudio de interferencias realizado sobre la determinación de Nb(V) con 5-7 Dibromoxina, se deduce la enorme selectividad del método que se propone, ya que de todos los cationes ensayados como posibles interferentes, solo Fe(III), Cu(II) y Mo(VI) producen interferencia seria, si bien pueden eliminarse respectivamente por reducción, enmascaramiento, ó por extracción desde una acidez del medio diferente.

II).- Del estudio sobre la determinación extractivo-espectrofotométrica de Mo(VI) con 5-7 Dibromoxina se concluye:

1º.-Las condiciones óptimas para la formación y extracción del complejo Mo(VI) - 5-7 Dibromoxina, tienen lugar trabajando con una fase acuosa de 20 ml, 4 M en ácido sulfúrico y una fase orgánica de 10 ml de solución al 0.7% del reactivo en cloroformo, bastando 5 minutos de agitación manual para conseguir absorbancia constante. El color del extracto orgánico, desecado previamente sobre papel de filtro Whatman nº 1, permanece sensiblemente constante durante el intervalo de 72 horas ensayado. El reactivo 5-7 Dicloroxina también forma complejo con Mo(VI) extraíble en las condiciones óptimas, si bien, la sensibilidad analítica del mismo, es ligeramente inferior a la alcanzada con 5-7 Dibromoxina y por otra parte, la absorbancia de los correspondientes blancos de 5-7 Dicloroxina es superior a la obtenida con 5-7 Dibromoxina.

2º.- El estudio de la estequiometría del complejo extraído, aplicando los métodos de: Variaciones continuas, relación molar y rectas de Asmus, proporciona datos concordantes mostrando una estequiometría del tipo ML_2 para el sistema en estudio.

3º.- El sistema Mo(VI)-5-7 Dibromoxina, cumple la ley de Beer para un rango de concentraciones comprendido entre 1-10 ppm del metal, siendo la sensibilidad del complejo a 387 nm, expresada en términos del coeficiente de extinción molar, igual a $\epsilon = (1.17 \pm 0.01) \cdot 10^4 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

4º.- Del estudio de interferencias realizado, se deduce que la determinación extractivo espectrofotométrica de Mo(VI) con 5-7 Dibromoxina es altamente selectiva, por cuanto de entre una veintena de cationes ensayados como posibles interferentes, solo Fe(III), Nb(V), V(V) y W(VI), producen interferencia eliminable mediante reducción y enmascaramiento. Únicamente el W(VI) debe estar ausente en los análisis de Mo(VI) en muestras reales.

III).- Del detallado estudio realizado sobre la posible determinación indirecta y amplificada de Niobio, via formación del heteropoliaido ternario Niobofosfomolibdico podemos concluir que:

1º.- Los errores obtenidos en la determinacion de Nb(V) por la referida via indirecta y realizando la medida final del Mo(VI) por espectrofotometría extractiva con 5-7 Dibromoxina, resultan ser inaceptablemente elevados, debido sobre todo a la elevadísima señal que producen los correspondientes blancos. Tales errores son del mismo orden de magnitud utilizando cualquiera de los disolventes recomendados para la separación previa del ácido fosfomolibdico, siendo preferible el acetato de isobutilo (proporciona blancos mas bajos).

2º.- Los cambios intentados en la metodología general (supresión de etapas, número de lavados, tipo de disolvente empleado para dichos lavados, etc...), no conducen a una mejora en la exactitud de los resultados. Es decir, las condiciones experimentales óptimas para la formación y aislamiento del complejo ternario son extremadamente críticas, siendo necesario ajustarlas rigurosamente para obtener resultados analíticamente útiles.

3º.- La gran dispersión de absorbancias observada, especialmente en los valores obtenidos en medidas repetitivas de los blancos correspondientes, avala la afirmacion anterior y explica los deficientes resultados analíticos encontrados.

4º.- El procedimiento de determinación indirecta de Nb(V) previa formación del complejo ternario Niobofosfomolibdico y posterior medida del Mo(VI) contenido en dicho complejo por Espectrometría de Absorción Atómica con llama (ya sea de forma directa en la fase butanol ó tras reextraer el Mo(VI) a

la fase acuosa), es satisfactorio, por cuanto es muy sensible y proporciona una exactitud y precisión perfectamente aceptables para este tipo de análisis.

IV).- Del estudio realizado sobre la posible determinación indirecta y amplificada de Nb(V), vía formación del heteropoliácido binario Niobomolibdico, podemos concluir que:

1º.- La optimización de todas las variables que contribuyen a la formación y reducción del complejo binario como son: el pH de formación, la concentración de molibdato necesaria para la formación de dicha especie, el tiempo de formación, la cantidad de ácido sulfúrico necesaria para hacer selectiva la reducción, etc, pone de manifiesto el carácter fuertemente cinético de la reacción en estudio y en definitiva, que las condiciones experimentales deben ser críticas a la hora de poner a punto un método espectrofotométrico basado en esta reacción para la determinación indirecta de Nb(V).

2º.- La especie binaria Nb-Mo reducida, cumple la ley de Beer en el intervalo de concentraciones comprendido entre 0.5 y 3 ppm (máxima concentración ensayada), siendo la sensibilidad alcanzada por dicha especie, a 725 nm, expresada en términos del coeficiente de absorción molar igual a $\epsilon = 1.6 \cdot 10^4 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

3º.- La especie binaria reducida es poco soluble en Metil-Isobutil cetona (MIC), originando suspensiones responsables de la falta de precisión observada y haciendo inviable el aumento de la sensibilidad de la determinación indirecta de Nb(V) a través de medidas de Mo(VI).

4º.- La especie binaria reducida es bastante soluble en butanol, y por otra parte este disolvente también extrae "azul

de Molibdeno" de los blancos (exentos de Niobio), cuya absorbancia a 725 nm es muy elevada. Estos hechos nos llevan a concluir que la especie extraída en butanol no es un complejo reducido Nb-Mo, sino simplemente "Azul de Molibdeno". El butanol se comporta exaltando el poder oxidante del Mo(VI) haciendo que su reducción por Sn(II) sea más fácil y no precise de la presencia de Nb(V).

5º.- La extracción de Nb(V) como heteropoliaido Nb-Mo, tanto desde ácido clorhídrico como desde ácido sulfúrico, indica que no parece que se forme (al menos no se extrae), ninguna especie binaria de Nb y Mo, y desde luego es impensable que tal especie tenga alguna estequiometría definida, condición indispensable para su empleo con fines analíticos de determinación amplificada de Nb(V) vía determinación por A.A. del Mo (VI) extraído.

V).- Del capítulo correspondiente a la aplicación analítica en muestras reales, se pueden ennumerar las siguientes conclusiones:

1º.- Se recomienda la Espectrofotometría extractiva con 5-7 Dibromoxina para la determinación de Nb(V) en muestras reales, ya que el método indirecto, vía formación de heteropoliaídos ternario y binario, ha resultado ser inviable.

2º.- Se pone a punto un método de determinación espectrofotométrica de Nb(V), basado en la extracción del mismo por la 5-7 Dibromoxina en cloroformo, muy recomendable para el análisis de este elemento en presencia de grandes cantidades de hierro y de fosfato con resultados plenamente satisfactorios al aplicarlo a aceros inoxidables 261/1 y CAS 3 y a la aleación Alcomax 361.

3º.- Se propone un nuevo método de ataque de aceros y aleaciones al Nb, que combina la acción del H_2O_2 con la de los ácidos minerales.

Dicho procedimiento ofrece excelentes resultados salvo para el acero 261/1, para el que el mejor tipo de ataque resultó ser el que utiliza ácido fosfórico (el de Alimarin). Sin embargo, es de resaltar que el procedimiento que utiliza H_2O_2 realiza el ataque de la muestra en 2 horas, tiempo competitivo frente a las 5 horas que requiere el procedimiento de Alimarin y a las 10 horas del método clásico.

4º.- Se pone a punto un método de determinación extractivo-espectrofotométrica de Mo(VI) basado en el empleo de la 5-7 Dibromoxina disuelta en cloroformo, habiéndose aplicado con éxito al análisis del elemento en muestras reales (tres aceros inoxidables).

VI).- Del estudio realizado para la determinación de Nb mediante la técnica OES-ICP, por dos métodos distintos, uno directo en disolución acuosa y otro indirecto a través de la formación de un heteropoliácido ternario, podemos sacar las siguientes conclusiones:

1º.- Comparando los límites de detección obtenidos para Mo libdeno en butanol cuando se nebuliza el patrón en forma de $Mo(CO)_6$ ($C_L = 0.0034$ ppm) ó cuando se hace como $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$ ($C_L = 0.098$ ppm) se demuestra que la determinación del Mo por ICP en butanol en forma de heteropoliácido es, aproximadamente unas 30 veces menos sensible que si se encuentra en forma de $Mo(CO)_6$ (el BEC es muy superior y la desviación relativa del fondo también)

2º.- El límite de detección para Nb en disolución acuosa en las dos longitudes de onda seleccionadas es del orden de 0.01 ppm, es decir, que la determinación de Nb en disolución

acuosa por OES-ICP es unas 10 veces más sensible que la determinación de Mo en butanol cuando este se encuentra en forma de heteropoliácido inorgánico.

3º.- El límite de detección referido al Nb cuando este se determina indirectamente via formación del heteropoliácido Niobofosfomolibdico, es 0.025 ppm del elemento referidos a los 10 ml de butanol en que se realiza la medida final. El límite de detección real para la determinación indirecta de Nb teniendo en cuenta la preconcentración que supone la extracción (24 ml fase acuosa / 10 ml fase orgánica) es por consiguiente $0.025/2.4 = 0.01$ ppm. Es decir, en términos de sensibilidad el método indirecto no supone, de hecho, una mejora respecto al método directo.

4º.- El rango de linealidad para Nb en disolución acuosa, es de tres ordenes de magnitud como mínimo (se cumple desde 0.1 hasta 100 ppm), mientras que el rango de linealidad real para Nb cuando se determina indirectamente a traves de medidas de Mo, se restringe tremendamente (aproximadamente 1 orden de magnitud de linealidad eficaz) a causa del propio proceso de formación del heteropoliácido ternario.

5º.- Con respecto a las interferencias, el método directo de determinación de Nb, es más selectivo que el indirecto, ya que incluso los elementos formadores de heteropoliácidos binarios o ternarios extraibles en butanol, no interfieren cuando la determinación se hace directamente en solución acuosa.

D. BIBLIOGRAFIA

- 1.- I.M. GIBALO, Analytical Chemistry of Nb and Ta. Ann Arbor - London 1970
- 2.- A.SANZ MEDEL, REV de la Real Academia de las Ciencias (Zaragoza), Serie 2ª, Tomo XXVIII, Nº 2, 137. (1973).
- 3.- IDEM, idem, 185, (1973).
- 4.- A.K. BABKO y Yu. F. SHKARAVSKII, Russian Journal of Inorganic Chemistry 7, 809, (1962).
- 5.- L.G. SILLEN, Chem. Listy, 55, 1021, (1961).
- 6.- A.E. MARTELL Y M.CALVIN, Die Chemie der Metallchelateverbindungen, Verlag, Chemie Weinheim, Bergstrasse, 1958.
- 7.- N.S.NIKOLAYEV Y YU. A. Buslayev, Zh. Neorgan. Khim, 4, 205 (1959).
- 8.- G. JANTSCH, in HANDBUCH der Analytischen Chemie, Vol IV b (W. Fresenius y G. Jander, eds), Springer, Berlin, 1956, p 710-756.
- 9.- F. RUSS, Z. Anorg. Chem. 72, 329, (1911).
- 10.- F.T.SISCO Y E.EPREMIAN, Columbium y Tantalum, Wiley, New York, 1963.
- 11.- A. SIEVERTS Y E.L.MULLER, Z. Anorg. Chem. 173, 297 (1928)
- 12.- E.L. MUCTTERTIES, VIIIth Int. Conf. Coord. Chem. Vienna, 1964, Butterworth London, 1965, p. 58.
- 13.- M.LEHNE Y H. GOETZ, Bull. Soc. Chim. France, 234, (1961)
- 14.- G. SCHWARZENBACH, Angew Chem, 70, 451 (1958).
- 15.- H. SCHAFER, Idem. 71, 153 (1959).
- 16.- V.I.PARAMONOVA Y S.A. BARTENEV, Zh. Neorgan-Khim 3, 74, (1958).
- 17.- G. GRUBE Y H.L. GRUBE, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 44, 771 (1938).
- 18.- H.A. SZYMANSKI Y J.M.ARCHIBALD, J. Am. Chem. Soc., 80, 1811, (1958).
- 19.- A. ROSENHEIM y E. ROEHRICH, Z. Anorg. Allgem. Chem, 204, 342 (1932).
- 20.- W.R. SCHOELLER, The Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium, Chapman and Hall, London, 1937.
- 21.- A.F. HOLLEMANN Y E. WIBERG, lehrbuch der anorganischen, Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, 1964.
- 22.- E. LASSNER Y R. SCHARF, Talanta, 7, 12, (1960).
- 23.- I.P. ALIMARIN y O.M. PETRUKHIN, Zh. Neorgan. Khim. 7, 401, (1962).

- 24.- I.P.ALIMARIN y B.I. Frid, Zavodsk. lab., 7, 1109 (1938).
- 25.- E.LASSNER Y R. PUSCHEL, Mikrochim. Acta, 950, (1963).
- 26.- E. LASSNER, Talanta, 10, 1229. (1963).
- 27.- IDEM, Chemist. Analyst., 51, 14. (1962).
- 28.- I.P.ALIMARIN y R.L.PODVAL'HAYA, Zh. Analit. Khim., 1, 30 (1946).
- 29.- K.V. TROITSKII, Idem, 12, 349. (1957).
- 30.- C. DJORDJEVIC y B. TAMHINA, Anal. Chem., 40, 1512, (1968)
- 31.- J. MINCZEWSKI y C. ROZYCKI, Anal. Chem. (Warsaw), 9, 601 (1964); 10, 463 (1965).
- 32.- R.J.MUNDY, Anal. Chem., 27, 1408 (1955).
- 33.- D.C. CANADA, Idem, 39, 381 (1967).
- 34.- G. WHITE y P.M. SCHOLLES, Metallurgia, 70, 197 (1964).
- 35.- A.D. WESTLAND y J. BEZAIRE, Anal. Chim. Acta, 66, 187. (1973).
- 36.- F.S. GRIMALDI, Anal. Chem., 32, 119 (1960).
- 37.- J. ESSON, Analyst. 90, 488 (1965).
- 38.- F.I. LOVANOV, V.M. ZATONSKAYA y I.M. GIBALO, Zh. Analit. Khim. 22, 826 (1974).
- 39.- SH.T.TALIPOV, R.Kh. DZHIYANBAEVA, M.SHAMAEV. y I.P.SHESTEROVA, Khim. Khim. Tekhnol, 19 (1), 46, (1976)
- 40.- N.A. VERDIZADE, T.I. AMKHAROV y N.O.GUDRATOV, Azerb. Khim. Zh., 3, 105 (1977).
- 41.- G. ACKERMANN y S. KOCH, Talanta, 9, 1015 (1962)
- 42.- A.T.PILIPENKO y O.M. YEREMENKO, Ukr. Khim. Zh., 29, 532 (1963).
- 43.- F.V. ZAIKOSKII, Zh. Analit. Khim., 11, 269, (1956).
- 44.- SH.T. TALIPOV, R.KH. DZHIYANBAEVA y K.A. ASAMOV, Uzbeksk. Khim. Zh. 5, 26, (1963).
- 45.- SH.T. TALIPOV, I.P. SHERTEROVA y V.D. PAPAASILIN, Zh. Analit. Khim., 31, (12), 2442 (1976).
- 46.- A.I.BUSEV, S.P.KARYAKINA y P. NEUNING, Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., 90, (4), 365, (1976).

- 47.- K.S. LEE., E.O. PRICE y I.E. LAND, J.Am. Chem. Soc., 78,1325,(1956).
- 48.- A.K. BABKO y V.V. LUKACHINA., Ukr. Khim. Zh., 28, 371 (1962)
- 49.- B. BAGSHAVE, Analyst, 84, 489, (1959).
- 50.- I.P. ALIMARIN y H. HAN, Zh. Analit. Khim., 18, 182, (1963).
- 51.- A.K. BABKO y M.I. SHTOKALO, Ukr. Khim. Zh., 29, 1079, (1963).
- 52.- E. BLASIUS y A. CZEKAY, Z. Anal. Chem., 156, 87, (1957)
- 53.- A.N. NEVZOROV y L.A. BYCHKOV, Zh. Analit. Khim., 19, 1336 (1964)
- 54.- F. FAIRBROTHER y J.B. TAYLOR, J. Chem. Soc. (London), 4956, (1956).
- 55.- N.R. SRINIVASAN, Proc. Indian. Acad. Sci., 31A, 194,300,381,(1950), 36A, 185 (1952).
- 56.- N.H.FURMAN, W.B.MASON y J.B. PEKOLA, Anal Chem., 21, 1325, (1949)
- 57.- K.L. CHENG., Anal. Chem., 30, 1941. (1958)
- 58.- A.K. MAJUMDAR y A.K. MUKHERJEE, Anal. Chim. Acta, 21, 245, (1959).
- 59.- S.J. LYLE y A.D. SHENDRIKAR, Radiochim. Acta., 3, 90 (1964)
- 60.- T. SHIGEMATSU, Y. NISIKAWA y S. GODA, Bull. Inst. Chem. Res Kyoto Univ., 43, 347 (1965); Anal. Abstrats, 14, 1370 (1967).
- 61.- Y.K. AGRAWAL y S.A. PATEL, Bull. Soc. Chim. Belg, 89, (1), 9 (1980)
- 62.- A.T. PILIPENKO, Yu. V. PATRALII, O.S. ZUL'FIGAROW y Yu. V. GRIGORASH, Zavod. Lab., 46, (5), 389 (1980).
- 63.- G. CHARLOT y J.SAULNIER, Chim. Anal., 35, 51, (1953).
- 64.- C.V. WETLESEN, Anal. Chim. Acta, 22, 189 (1960)
- 65.- D.F. WOOD y M.R. ADAMS, Anal. Chim. Acta., 31, 153, (1964).
- 66.- C.V. BANKS, K.E. BURKE, J.W. O'LANGHLIN, J.A. THOMPSON, Anal. Chem., 29 995 (1957).
- 67.- Z. SKORKO-TRYBULA y J. MINCZENWSKI, Chem. Anal. (Warsaw), 9, 629. (1964).
- 68.- I.M. GIBALO, I.P. ALIMARIN y P. DAVAADORZH, Zh. Analit. Khim. 18, 835, (1963).
- 69.- H. BODE, Z. Anal. Chem., 144, 165, (1955).
- 70.- H. MALISSA, Microchim. Acta., 726, (1958).
- 71.- H. FREISER y G.H. MORRISON, Ann. Rev. Nucl.Sci., 9, 227 (1959)

- 72.- I.M. GIBALO, I.P. ALIMARIN y P. DAVAADORZH, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 149, 1326, (1963).
- 73.- I.M. GIBALO, I.P. ALIMARIN y P. DAVAADORZH, Zh. Analit. Khim., 19, 467 (1964).
- 74.- IDEM, Vestn. Mosk. Gos. Univ. Ser. Khim., 73, (1965), Anal. Abstrats, 13 6184 (1966).
- 75.- L. KOSTA y M. DULAR, Talanta, 8, 265 (1961).
- 76.- G.K. BELEKAR y V.T. ATHAVALE, Analyst, 82, 630 (1957).
- 77.- J.L. KASSNER, A. GARCIA PORRATA y E.L. GROVE, Anal. Chem., 27 492 (1955).
- 78.- J. STARY, The Solvent Extraction of Metal Chelates, Pergamon. Press, New York, 1964.
- 79.- IDEM. Anal. Chim. Acta., 28, 132 (1963).
- 80.- I.P. ALIMARIN, G.N. BILIMOVICH y H.H.TS'VI, Zh. Neorgan. Khim. 7, 2725 (1962).
- 81.- F. VAEZI - NASR, J. DUPLESSIS y R. GUILLAUMONT, Radiochem. Radionucl. Lett 37, (3), 153 (1979).
- 82.- I.P. ALIMARIN y S.B. SAVVIN, Talanta, 13, 689 (1966).
- 83.- E. GAGLIARDI y E. WOLF, Mikrochim. Acta, 104 (1967).
- 84.- A.T. PILIPENKO, Yu. V. PATRATII, O.S. ZUL'FIGAROV y G.P. PETRUSHKO, Ukr. Khim. Zh., 46, (9), 980 (1980).
- 85.- S. MARIJA, M. LJILJANA, H. MARKO y D. CIRILA, Anal. Chel, 48, (1), 55, (1976).
- 86.- I.P. ALIMARIN y H. HAN, Zh. Analit. Khim., 18, 82 (1963).
- 87.- A.E. CHILDRESS y L.P. GEENLAND, Anal. Chim. Acta., 116, (1), 185 (1980).
- 88.- N. IVANOV, R. BORISOVA y E. VESELINOVA, Z. Analyt. Chem., 280, (3), 223 (1976).
- 89.- R.M. AWADALLAH, J. Indian. Chem. Soc., 57, (1), 66 (1980).
- 90.- N.A. PASEKOVA, I.M. GIBALO, S.G. DIMITRIENKO y G.F. BEBIKH, Zh. Analit. Khim., 33, (a), 1796, (1978).
- 91.- V.A. TAYURSKII, Z.N. SHASTINA y V.A. PRONIN, Zh. Anal. Khim. 33, (1), 192 (1978).

- 92.- V.A. KUCHUMOV y I.M. RENARD, Zh. Analit. Khim., 30, (11), 2172, (1975).
- 93.- S.V. ELINSON, Yu. I. KOROVIN, V.A. KUCHOMOV, L.I. POBEDINA, A.T. REZOVA y V.T. TSVETKOVA, Zh. Analit. Khim, 30, (12), 2383 (1975).
- 94.- G.F. KIRKBRIGHT, A.M. SMITH y T.S. WEST., Analyst, 93, 292 (1963)
- 95.- W. GERLACH y E. RIEDL, Chemische Emissions-spekhalanalyse, Leopold, Voss, Leipzig, Vol III, 1936.
- 96.- R. BOUDERGUES, Chim. Anal, 42, 421 (1960)
- 97.- N.W.H. ADDINK, Spectrochim. Acta., 5, 495 (1953); 7, 45, (1955).
- 98.- E.A. PROMETUN, M.T. GAZIEVA, I.O. REDLER y T.A. KHIDIROVA, Zh. Analit. Khim., 32 (7), 1318 (1977).
- 99.- O. SCHLIESSMANN, Archiv Eisenhittenw, 15, 167 (1941)
- 100.- J. GILLIS Y J. EECKHOUT, Anal. Chim. Acta., 1 377 (1947).
- 101.- N.E. GORDON, JR., R.M. JACOBS y M.C. RICKEL, Anal. Chim., 25, 1037 (1953)
- 102.- T.M. MOROSHKINA, A.M. SERBINA y S.V. LIGAI, Probl. Sovrem, Anal. Khim, 1, 174 (1976).
- 103.- J. REEDNICK, Analisis, 9, (1-2), 14 (1981).
- 105.- R. NAKASHIMA, S. SASAKI y S. SHIBATA, Anal. Chim. Acta., 70, 265, (1974)
- 106.- A. GOMEZ COEDO, M.T. DORADO LOPEZ y J.L. JIMENEZ SECO, Rev. Metal, CENIM, 15, (2), 97, (1979)
- 107.- W.T.EIWEL y D.F. WOOD. Analytical Chemistry of Molybdenum and Tungsten International series of monographs in Analytical Chemistry Vol. 47 Pergamon Press, 1971.
- 108.- A.E. MARTELL Y M. CALVIN, Chemistry of the Metal Chelate Compounds, Prentice - Hall, Englewoods Cliffs, N.J. 1952.
- 109.- P. SOUCHAY, Bull. Soc. Chim. France, 122, (1949).
- 110.- W. U. MALIK y S. IFTIKHAV ALI, Talanta, 8 737 (1961)
- 111.- A.K. BABKO y B.I. NABIVANETS, Zh Neorgan. Khim, 2, 2096 (1957)
- 112.- A.K. BABKO y B.I. NABIVANETS; Idem, 3, 2085 (1957).
- 113.- M.K. COOPER y J.E. SALMON, J. Chem. Soc., 2009 (1962)
- 114.- J. SAJO, Z. Anal. Chem., 199, 16 (1964).
- 104.- J. ROBIN, Methods. Phys. Anal, 3, 3 (1971)

- 115.- A.I.BUSEV, F.CHANG y Z.P. KUZYAIEVA, Talanta, 9, 113 (1962)
- 116.- D.L. KEPERT, Inorg. Chem., 8, 1556 (1969).
- 117.- K. MURATA y T. KIBA., J. Inorg. Nucl. Chem. 32 1667 (1970)
- 118.- A.K.BABKO, Talanta. 15 721 (1968).
- 119.- H.N. JOHNSON, G.F. KIRBRIGHT y T.S.WEST, Analyst, 97, 696 (1972)
- 120.- R.J. JAKUBIEC Y D.F. BOLTZ, Anal. Chim. Acta, 43, 137 (1968).
- 121.- IDEM, Analytical Chemistry, 41, (1), 78 (1969)
- 122.- A. HALASZ y E. PUNGOR, Talanta, 18, 557, 569, 577 (1971).
- 123.- G.F. KIRKBRIGHT, y H.N. JOHNSON, Talanta, 20, 433 (1973)
- 124.- S.J. SIMON y D.F. BOLTZ, Analytical Chemistry, 47, (11), 1758 (1975)
- 125.- V.F.BARKOVSKII, N.A.ALIKINA y V.S. SHVAREV, Zh. Analit. Khim., 25, 341, (1970).
- 126.- P.G.RASMUSSEN, J. Chem. Educ, 44, 277 (1967).
- 127.- O.K. CHKANIKOVA y E.N.DOROKHOVA, Zh. Analit. Khim, 34 (5), 944 (1979).
- 128.- K. KAWABUCHI, Japan Analyst, 14, 52 (1965).
- 129.- N. LOUNAMAA, Anal. Chim. Acta., 33, 21 (1965).
- 130.- J.O. HIBBITS y R.T.WILLIAMS, Anal. Chim. Acta., 26, 363, (1962).
- 131.- V.YATIRAJAM y J.RAM, Anal. Chim. Acta., 59, 381, (1972).
- 132.- M. MITRA y B.K.MITRA, Talanta, 24, (11), 698, (1977).
- 133.- I.F.IVANOV, L.N.BUKHTEEVA, L.I.TANAGO, L.G. GRIBKOVSKAYA, y L.N.YURII, Zavodsk. Lab., 39, 388 (1973).
- 134.- S.P. PATIL y V.M. SHINDE, Anal. Chim. Acta, 67, 473 (1973).
- 135.- J.A. BANKOWSKY y A.F.JEVINSCH., Wiss. Z.Techin. Mochsch. Chem. Leuvia - Merseburg, 6, 186 (1964).
- 136.- A.I. BUSEV; F. CHANG y Z.P. KUZYAYEVA, Izv. Vysshikh. Uchebn. Zavedenii Khim. i. Khim. Tekhnol, 5, (1), 17, (1962).
- 137.- J. HALMEKOSKI, Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. All, 96, 1, (1959).
- 138.- G.P. HAIGHT, JR y V. PARAGAMIAN, Anal. Chem., 32, 642 (1960).
- 139.- I.L.KALVIN, Anal. Chem., 36 886 (1964).
- 140.- A.N. ZAGRUIZINA, V.M.IVANOV y A.I.BUSEV, Zh. Anal. Khim., 33 (12) 2395, (1978).

- 141.- A.I. BUSEV y G.P. RUDZIT, Zh. Analit. Khim, 19, 569 (1964).
- 142.- F.L. CHAN y R.W. MOSHIER, Talanta, 3, 272 (1960).
- 143.- A.I. BUSEV y F. CHANG, Zh. Analit. Khim, 16 578, (1961).
- 144.- H.E. JUNGnickel y W.KLINGER, Zh. Anal. Chem., 202 107 (1964).
- 145.- G. ALMASSY y M. VIGVARI, Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., 20, 243 (1959)
- 146.- A.I. BUSEV y G.P. RUDZIT, Zh. Analit. Khim, 18, 840 (1963).
- 147.- T.W. GILBERT y E.B. SANDELL, J.Am. Chem. Soc, 82, 1087 (1960).
- 148.- K. KAWABUCHI y R. KURODA, Talanta, 17, 67 (1970).
- 149.- H. SSEKAALO, Analyst, 96, 346 (1971).
- 150.- M.E.M.S. DE SILVA, Analyst, (London), 100, 517 (1975).
- 151.- V. BHASKARA SARMA y M. SURYANARAYANA, A. Anal. Chem. 240, 6, (1968).
- 152.- L.T. ATVOMYAN y G.B. BOKU, Zh. Strukt. Khim, 4, 576, (1963).
- 153.- E.M. DONALDSON, Talanta, 27 (2), 79 (1980).
- 154.- S.P. GANDHE y Y.K. AGRAWAL, Sci. Cult., 44, (10), 458 (1978).
- 155.- R.G.W. HOLLINGSHEAD, Oxine and Its Derivatives. Vol 2, Butleworth, London, 1954, Pt(II) p.430.
- 156.- A.R. EBERLE y M.W. LERNER, Anal. Chem. , 34, 627 (1962).
- 157.- M. KENJI, H. MIROSHI, I. KIMIE y Y. HIDEYO, Japan Analyst, 11, 47 (1962)
- 158.- J. STARY, N. RUZICKA y A. ZEMAN, Anal. Chim. Acta, 29, 103 (1963)
- 159.- S. MASATADA, S. MASAAXI y N. YUKIO, Fukui Daigaku Kogakuku Kenkyu Mokoku, 24, (1), 53 (1976), Anal. Abstrats, 32, (5) 5B-206 (1977).
- 160.- I.I.M. ELBEIH y M.A. ABON-ELNAGA, Can. J. Chem., 46, 1379, (1968).
- 161.- O.NAOICHI, M. SYNICHI y T. MINORU, Bunseki Kagaku (Japan Analyst), 25, (9), 573 (1976).
- 162.- D.O. GORINA, Ukr. Khim. Zh. 41, (7), 773 (1975)
- 163.- A. Walsh, Spectrochim-Acta, 7, 108 (1955).
- 164.- J. RAMIREZ MUÑOZ "Atomic Absorption Spectroscopy and analysis by atomic absorption flame photometry". Elsevier Publ. Co, New York 1968..
- 165.- M. PINTA, "Spectrometrie d'Absorption Atomique" Tome I et II. Masson et Cie. Paris. 1971.

- 166.- E.W. BERG. "Physical and Chemical Methods of separation". Mc Graw-Hill, New York, 1963.
- 167.- J.A. DEAN, "Chemical Separation Methods", Van Nostrand Reinhold, London, 1969.
- 168.- J. KORKISCH, "Modern Methods for the separation of Metal Ions "Pergamon Press, London, 1969.
- 169.- G.H. MORRISON y H. FREISER, "Solvent Extraction in Analytical Chemistry". Wiley. New York, 1977.
- 170.- Y. MARCUS y A.S. KERTES. "Ion Exchange and solvent Extraction of Metal Complexes". Wiley. London. 1969.
- 171.- T. SEKINE y Y. HASEGAWA. "Solvent Extraction Chemistry" Marcel Dekker, New York, 1977
- 172.- V.M. IVANOV, A.I. BUSEV y T.A. SOKOLOVA, Zh. Analit. Khim., 30(9), 1784 (1975)
- 173.- Yn. A. ZOLOTOV, Koord. Khim., 5(4), 467(1979). Ref. Anal. Abstrats, 39(6) 6B-10 (1980)
- 174.- F. MACASEK, Zh. Anal. Khim., 35(3), 427(1980)
- 175.- H. IRVING y R.J.P. WILLIAMS, J. Chem. Soc 1841 (1949)
- 176.- L.G. DYRSSEN y L.G. SILLEN, Acta Chem. Scand, 7, 663 (1953)
- 177.- R.E. CONNICK y W.H. McVEY, J. Am. Chem. Soc., 71, 3182 (1949)
- 178.- ROSSOTTI Y ROSSOTTI "Determination of Stability Constants" Mc Graw Hill, New York, 1961, p. 202.
- 179.- R. GUILLAUMONT, R. MUXART y G. BOUISSIERES, Bull. Soc. Chim. France, 5, 1952 (1968).
- 180.- D. DYRSSEN, M. DYRSSEN y E. JOHANSSON, Acta. Chem. Scand, 10, 341, (1956)
- 181.- R. BERG, Z. Anorg. Chem., 204, 208, (1932)
- 182.- A. SANZ MEDEL y M.E. DIAZ GARCIA, Analyst, 106, 1268 (1981)
- 183.- G. F. KIRKBRIGHT, Talanta, 16, 7 (1965)
- 183 a-J.B. HEADRIDGE y M.S. TAYLOR, Analyst, 87, 43 (1962)
- 184.- D.V.R. RAO, Anal. Chim. Acta., 17, 538, (1957)

- 185.- G.F. KIRKBRIGHT, M.K. PETERS y T.S. WEST., 91, 705, (1966)
- 186.- Y. MARCUS, ISR. J. Chem., 5, 143, (1967)
- 187.- TSUTOMU MATSUO, JUNICHI SHIDA Y SEIICHI KUDO, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 46, 3595, (1973).
- 188.- R.I. ALEKSEYEV, Zavodsk. Lab. 11, 123 (1945)
- 189.- G.F. KIRKBRIGHT, A.M. SMITH, T.S. WEST, Y R. WOOD, Analyst, 94, 754 (1969)
- 190.- J.C. GUYON, G.W. WALLACE, Jr. y M.G. MELLON, Analytical Chemistry, 34(6), 640 (1962).
- 191.- J.C. GUYON, Analytica Chim. Acta., 30, 395 (1964)
- 192.- Libro de Métodos de Análisis por Absorción Atómica con llama PERKIN ELMER.
- 193.- R.W. MOSHIER, "Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum, Pergamon Press, London 1964. p. 27
- 194.- B.S. KRASIL NIKOV y N.M. POPOVA, Zav. Lab. 11, 512, (1945)
- 195.- A. KOLK, M.E. SIBERT Y M.A. STEINBERG, Technology of Columbium (Niobium) N. Y. Wiley and Sons, 1958
- 196.- A.K. MAJUMDAR y A.K. MUKHERJEE, Anal. Chim. Acta 21, 330 (1959)
- 197.- A. DORADO. IV Asamblea del C.E.N.I.M. Madrid. (1977)
- 198.- P. KLINGER, Mitt. Krupp. Forschungesber, 2, 179 (1939).
- 199.- S.V. ELINSON y L.I. POBEDINA, Zh. Anal. Khim., 18, (2), 189 (1963); 18 (6), 734 (1963).
- 200.- C. CAMARA RICA y A. SANZ MEDEL, Anales de Química, 74, 589 (1978)
- 201.- L. Ya. POLYAK, Zavod. Lab, 32, 1317 (1966)
- 202.- H. GOTO, Y. KAKITA y K. HIROKAWA, Nippon Kagaku Zasshi, 78, 1343, (1957)
- 203.- M. FEDOROFF, Bull. Soc. Chim. Fr. 3451 (1968)
- 204.- M. KAWAHATA, H. MOCHIZUKI, R. KAJIYAMA y M. ISMII, Bunseki Kagaku, 11, 748 (1962)
- 205.- G. F. KIRKBRIGHT, A.M. SMITH y T.S. WEST, 91, 700 (1966)
- 206.- J. WINNING y S. MILLER, Metallurgia, 53 50(1956)

- 207.- G. I. BABAT, J. Instn. Elect. Engrs (Londres), Pt III, 94, 27 (1947)
- 208.- T.B. REED, J. Appl. Phys., 32, 821 (1961)
- 209.- IDEM, Ibid, 32, 2534 (1961)
- 210.- IDEM, Ibid, 34, 2266 (1963)
- 211.- S. GREENFIELD, I. LL. JONES y C.T. BERRY., Analyst., 89, 713.(1964)
- 212.- R.H. WENDT, V.A. FASSEL, Anal. Chem., 37, 920 (1965)
- 213.- S. GREENFIELD, I. LL. JONES, C.T. BERRY y L.G. BUNCH, Proc. Soc. Anal. Chem., 2, 111 (1965).
- 214.- G.W. DICKINSON y V.A. FASSEL, Anal. Chem., 8, 1021 (1969)
- 215.- D. TRUITT y J.W. ROBINSON., Anal. Chem., 49, 401 (1970)
- 216.- S. GREENFIELD y P.B. SMITH, Anal. Chim. Acta., 57, 209 (1971)
- 217.- P.W.J.M. BOUMANS y F.J. DE BOER, Spectrochim. Acta., 27B, 391 (1972)
- 218.- R.H. SCOTH, V.A. FASSEL, R.N. KNISELEY y D.F. NIXON, Anal. Chem., 46 75 (1974)
- 219.- G.F. KIRKBRIGHT y A.F. WARD, Talanta, 21, 1145 (1974)
- 220.- G.F. KIRKBRIGHT, Proc. Analyt. Div. Chem. Soc., 12, 8 (1975)
- 221.- G.R. KORNBLUM y L. DE GALAN, Spectrochim. Acta., 29B, 249 (1974)
- 222.- S. GREENFIELD, I. LL. JONES, H. McD. McGEACHIN y P.B. SMITH, Anal. Chim. Acta., 74, 225 (1974)
- 223.- R.M. BARNES y S. NIKDEL, Appl. Spectrosc., 29, 477 (1975)
- 224.- P.W.J.M. BOUMANS y F.J. DE BOER, Proc. Analyt. Chem. Soc., 12, 140 (1975)
- 225.- IDEM, Spectrochim. Acta., 30B, 309 (1975)
- 226.- P.V.J.M. BOUMANS, F.J. DE BOER, H. HOELZEL y A. MEIER, Ibid, 30B, 449 (1975)
- 227.- S. GREENFIELD. Proc. Analyt. Div. Chem. Soc., 13, 279 (1976)
- 228.- J.M. MERMET, Spectrochim. Acta. 30B, 383 (1975)
- 229.- H.R. GRIEM. "Plasma Spectroscopy" 33, (3), 206 (1979)
- 230.- A. ROSENEWAIG y A. GERSHO, J. Appl. Phys, 47, 64 (1976)
- 231.- P.W.J.M. BOUMANS y M. BOSVELD, Spectrochim. Acta, 34B, 59 (1979)
- 232.- R. K. WINGE, V.J. PETERSON y V.A. FASSEL, Appl. Spectrosc., 33, 206 (1979)

- 233.- S. GREENFIELD, H. McD. Mc GEACHIN y F.A. CHAMBERS, ICP Information Newsletter, 3, 117 (1977)
- 234.- P.W.J.M. BOUMANS y R.M. BARNES, ICP Information Newsletter, 3, 445 (1978)
- 235.- G.F. LARSON, V.A. FASSEL, R.K. Winge y R.N. KNISELEY, Appl. Spectrosc., 29, 369 (1976)
- 236.- J.D. WINEFORDNER, J.J. FITZGERALD y N. OMENETTO., Appl. Spectrosc., 29, 369 (1975)
- 237.- R.L. DAHLQUIST y J.W. KNOLL, Appl. Spectrosc., 32, 1 (1978)
- 238.- P.W.J.M. BOUMANS y F.J.M.J. MAESSEN, Z. Anal. Chem., 220 241 (1966)
- 239.- "Libro de Métodos de Análisis por ICP". PERKIN ELMER.
- 240.- V.A. FASSEL y R.N. KNISELEY, Anal. Chem., 46, 1110A, 1155A, (1974)
- 241.- C.VEILLON y M. MARGOSHES. Spectrochim. Acta., 23B. 503 (1968)
- 242.- G.R. KORNBLUM y L. de GALAN., Spectrochim. Acta., 32B, 455 (1977)
- 243.- P.W.J.M. BOUMANS y F.J. de BOER, Spectrochim. Acta., 31B 355 (1976)
- 244.- J. JAROSZ, J.M. MERMET y J.P. ROBIN., Spectrochim. Acta, 33B, 55 (1978)
- 245.- P.W.J.M. BOUMANS y F.J. de BOER, Spectrochim. Acta., 30B 309 (1975)
- 246.- S. GREENFIELD, H.McD. Mc.GEACHIN y P.B.SMITH., Anal Chim. Acta., 84, 67 (1976)
- 247.- S. NUKIYAMA y Y. TANASAWA, Trans. Soc. Mech. Eng. Jpn. 5, 68 (1939)
Traducido por E. Hope, Defence Research Board, Canada (1950)
- 248.- R.N. KNISELEY, H. AMENSON, C.C. BUTLER y V.A. FASSEL., Appl. Spectrosc. 28, 285 (1974)
- 249.- S.E. VALENTE y W.G. SCHRENK., Appl. Spectrosc., 24, 197 (1970)
- 250.- J.E. MEINHARD, ICP. Inform. Newsletter, 2 163 (1976)
- 251.- C. VEILLON y M. MARGOSHES, Spectrochim. Acta, 23B 553 (1968)
- 252.- G.L. GOUY, Ann. Chim. Phys., 18, 5 (1879)
- 253.- H.C. HOARE y R.A. MOSTYN, Anal. Chem., 39, 1153 (1967)
- 254.- J.M. MERMET, ICP. Inf. Newslett., 4 89 (1978)
- 255.- K.W. OLSON, W.J. HAAS. JR. y V.A. FASSEL., Anal. Chem., 49, 632 (1977)
- 256.- P.W.J.M. BOUMANS y F.J. DE BOER., Spectrochim. Acta., 32B, 365 (1977)

- 257.- D.E. NIXON, V.A. FASSEL y R.N. KNISELEY., Anal. Chem., 46, 210, (1974)
258.- G.F. KIRKBRIGHT, ICP. Inf. Newslett., 4, 458 (1979)
259.- A. Sanz MEDEL y J.E. SANCHEZ URIA., Comunicación privada
260.- G.R. KORNBLUM y L. DE GALAN, Spectrochim. Acta., 32B, 71(1977)
261.- M. ROURA. Tesis Doctoral. Barcelona 1981.

